

## DER PHYSIK UND CHEMIE.

## BAND CIII.

I *Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie, und einige Anwendungen desselben;*  
*von G. Kirchhoff.*

Thomson hat in seiner Abhandlung *On the quantities of mechanical energy contained in a fluid* . . .<sup>1)</sup> einen Satz von großer Fruchtbarkeit ausgesprochen, der aus den beiden Sätzen, welche die Grundlage der mechanischen Wärmetheorie bilden, folgt. Ich will diesen Satz in etwas anderer Form hier ableiten und ihn auf einige Erscheinungen anwenden, die, so viel mir bekannt ist, noch nicht vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie betrachtet sind, nämlich auf die Absorption eines Gases und die Auflösung eines Salzes in Wasser.

Führt man einen Körper aus einem Zustande in einen anderen über, indem man seine Temperatur und den Druck, unter dem er steht, ändert, so giebt er dabei eine positive oder negative Wärmemenge ab und leistet eine positive oder negative äufseren Arbeit. Die Summe der geleisteten äufseren Arbeit und der, mit dem mechanischen Aequivalent der Wärmeeinheit multiplicirten, abgegebenen Wärmemenge soll die der gedachten Ueberführung entsprechende *Wirkungsgröfse* genannt werden.

Wenn die lebendige Kraft der sichtbaren Bewegung beim Endzustande eben so groß ist, als beim Anfangszustande, so ist nach dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie die Wirkungsgröfse unabhängig von dem Wege, auf dem die Ueberführung geschieht, und allein bedingt durch den End- und Anfangszustand.

Es soll nun angenommen werden, daß die Ueberführung in einer solchen Weise geschieht, daß die lebendige Kraft der sichtbaren Bewegung immer eine unendlich kleine ist,

1) *Phil. Mag.* 4, Vol. 9, p. 523.

und dafs ferner der Zustand des Körpers in jedem Augenblicke eindeutig bestimmt ist durch die jedesmaligen Werthe zweier unabhängigen Variablen, die man durch Aenderungen der Temperatur und des Druckes nach Willkür verkleinern oder vergrößern kann. Die eine von diesen beiden Variablen soll die Temperatur selbst seyn, gemessen an einem, aus einem vollkommenen Gase gebildeten, Luftthermometer; diese Temperatur möge durch  $t$  bezeichnet werden. Die zweite der beiden Variablen soll späterer Verfügung vorbehalten bleiben; sie möge  $x$  genannt werden.

Das Volumen des Körpers sey  $v$ , sein Druck  $p$  und die Wärmemenge, welche ihm von Aussen zugeführt werden mufs, wenn  $x$  um  $dx$  und  $t$  um  $dt$  wachsen sollen,

$$Xdx + Tdt;$$

wo  $v$ ,  $p$ ,  $X$  und  $T$  Functionen von  $x$  und  $t$  bedeuten. Bezeichnet man die genannte Wärmemenge durch  $dQ$  und das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit durch  $k$ , so ist die Wirkungsgröfse, die dem Processe entspricht, durch den  $x$  um  $dx$  und  $t$  um  $dt$  vergrößert wird,

$$= pdv - kdQ.$$

Läfst man den Körper einen Kreisprocefs durchlaufen — mit anderen Worten: ändert man  $x$  und  $t$  so, dafs, wenn man diese Variablen zu Coordinaten eines Punktes macht, eine geschlossene Curve entsteht, — so ist die diesem Processe entsprechende Wirkungsgröfse  $= 0$ ; d. h. betrachtet man  $x$  und  $t$  als die Coordinaten eines Punktes, so verschwindet das Integral:

$$\int pdv - kdQ,$$

wenn es über irgend eine geschlossene Curve ausgedehnt wird. Da dasselbe sich schreiben läfst:

$$\int \left( p \frac{\partial v}{\partial x} - kX \right) dx + \left( p \frac{\partial v}{\partial t} - kT \right) dt,$$

so folgt hieraus, dafs:

$$\left. \begin{aligned} p \frac{\partial v}{\partial x} - kX &= \frac{\partial W}{\partial x} \\ p \frac{\partial v}{\partial t} - kT &= \frac{\partial W}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

seyn mufs, wo  $W$  eine Function von  $x$  und  $t$  bedeutet.

Kennte man diese Function, so wäre es leicht die Wirkungsgröße für die Ueberführung des Körpers aus einem Zustande in einen zweiten anzugeben; denn es ist diese Wirkungsgröße:

$$= W_2 - W_1,$$

wenn  $W_2$  und  $W_1$  die Werthe von  $W$  für den End- und den Anfangszustand bezeichnen. Ich will aus diesem Grunde die Function  $W$  die *Wirkungsfunction* für den betrachteten Körper nennen. Es ist  $-W$  dasselbe, was Thomson a. a. O. *the mechanical energy of a body in a given state* nennt.

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie lehrt nun die Wirkungsfunction bis auf eine additive Constante wirklich kennen, sobald  $p$  und  $v$  als Functionen von  $x$  und  $t$  gegeben sind, und außerdem  $T$  für einen Werth von  $x$  als Function von  $t$  gegeben ist.

Bezeichnet  $-a$  die Temperatur des absoluten 0 Punktes (die nahe  $-273^\circ \text{C.}$  ist), so ist nach dem genannten Satze <sup>1)</sup> für jeden Kreisproceß, den man den Körper durchlaufen läßt,

$$\int \frac{dQ}{a+t} = 0.$$

Setzt man in diese Gleichung für  $dQ$  seinen Werth, so folgt aus ihr:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{X}{a+t} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{T}{a+t} \right),$$

und substituirt man nun für  $X$  und  $T$  ihre Werthe, die aus den Gleichungen (1) sich ergeben, so erhält man:

$$\frac{\partial W}{\partial x} = (a+t) \left( \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} \right) + p \frac{\partial v}{\partial x},$$

oder auch:

$$\frac{\partial W}{\partial x} = (a+t)^2 \left( \frac{\partial}{\partial x} \frac{p}{a+t} \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{p}{a+t} \frac{\partial v}{\partial x} \right).$$

Bezeichnet  $x_0$  einen willkürlich gewählten Werth von  $x$  und  $W_0$  die Function von  $t$ , in welche  $W$  für  $x = x_0$  übergeht, so ist hiernach:

1) Clausius, Pogg. Ann. Bd. 93, S. 481. Thomson, *Transact. of the royal society of Edinburgh*, vol. 21, part 1, p. 126.

$$W = W_0 + (a+t)^2 \int_{x_0}^x dx \left( \frac{\partial \frac{p}{a+t}}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial \frac{p}{a+t}}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} \right), \quad (2)$$

wo bei der Integration  $t$  als Constante zu betrachten ist.

Bezeichnen ferner  $p_0$ ,  $v_0$ ,  $T_0$  die Functionen von  $t$ , in welche  $p$ ,  $v$ ,  $T$  für  $x = x_0$  übergehen, so folgt aus der zweiten der Gleichungen (1), falls  $x_0$  nicht von  $t$  abhängig ist:

$$\frac{\partial W_0}{\partial t} = p_0 \frac{dv_0}{dt} - k T_0,$$

und durch Integration hieraus:

$$W_0 = \int dt \left( p_0 \frac{dv_0}{dt} - k T_0 \right) \quad (3),$$

wo die untere Gränze des Integrals willkürlich ist. Setzt man diesen Werth von  $W_0$  in die Gleichung (2), so erhält man  $W$  bis auf eine additive Constante, die willkürlich bleibt, ausgedrückt durch  $p$ ,  $v$  und  $T_0$ .

Die Gleichungen (2) und (3) sprechen den Satz aus, den ich ableiten wollte, und den ich nun auf einige specielle Fälle anwenden will.

**Die Wirkungsfunction für die Masseneinheit Wasser in ihren verschiedenen Zuständen.**

Es soll zunächst die Wirkungsfunction für die Masseneinheit Wasser in ihren verschiedenen Zuständen entwickelt werden, so weit ihre Kenntniss bei den im Eingange dieses Aufsatzes bezeichneten Untersuchungen nöthig ist.

Es werde zuerst angenommen, daß der Druck, unter dem die Wassermasse steht, größer ist, als der Druck des Wasserdampfes im Maximum der Dichtigkeit bei der stattfindenden Temperatur. Die Temperatur soll nicht unter den Eispunkt sinken. Die ganze Wassermasse ist dann tropfbar flüssig. Für diesen Fall soll  $x = p$  gewählt werden. Dadurch geht die allgemeine Gleichung für  $W$  über in die folgende:

$$W = p_0 v_0 - k \int_0^t T_0 dt + \int_{p_0}^p dp \left( (a+t) \frac{\partial v}{\partial t} + p \frac{\partial v}{\partial p} \right) + \text{Const.},$$



wo  $p_0$  einen willkürlich gewählten constanten Druck bezeichnen soll;  $T_0$  ist dann die spezifische Wärme des Wassers bei dem constanten Drucke  $p_0$  und  $v_0$  das Volumen der Masseneinheit Wasser bei demselben Drucke;  $T_0$  und  $v_0$  sind Functionen von  $t$ .

Die Temperatur  $t$  möge nach den Graden der hunderttheiligen Thermometerscale gezählt werden und Einheit der Wärmemenge möge die Wärmemenge seyn, die die Masseneinheit Wasser von  $0^\circ$  C. auf  $1^\circ$  C. erwärmt. In dem Ausdrücke von  $W$  sollen Glieder vernachlässigt werden, welche als unendlich klein gegen das mechanische Aequivalent dieser Wärmemenge betrachtet werden dürfen. Wenn der Druck ein mäßiger bleibt — was vorausgesetzt werden soll —, so wird man dann bei der Bildung des Ausdrucks von  $W$  von der Zusammendrückbarkeit des Wassers absehen und  $v$  als unabhängig von  $p$  betrachten können. Man erhält hierdurch:

$$W = p_0 v - k \int_0^t T_0 dt + (a + t) \frac{dv}{dt} (p - p_0) + \text{Const.}$$

Weiter wird man aber auch ohne merklichen Fehler von der Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur absehen, also setzen dürfen:

$$W = -k \int_0^t T_0 dt + \text{Const.}$$

Macht man die willkürliche Constante, die in dieser Gleichung vorkommt,  $= 0$ , und bezeichnet die spezifische Wärme des Wassers durch  $c$ , so erhält man also für die Masseneinheit Wasser, so lange dieselbe tropfbar flüssig ist:

$$W = -k \int_0^t c dt \quad . \quad . \quad (4).$$

Handelt es sich um einen anderen, tropfbar flüssigen oder festen Körper, so wird man in ähnlicher Weise setzen dürfen:

$$W = -k \int_0^t c' dt \quad . \quad . \quad (5),$$

wo  $c'$  die Wärmecapacität des Körpers bedeutet; diesen Ausdruck will ich für das Product aus der Masse und der specifischen Wärme gebrauchen.

Wird der Druck, unter dem die Wassermasse steht, mehr und mehr verkleinert, so tritt eine Dampfbildung ein sobald derselbe gleich dem Drucke des Dampfes im Maximum der Dichtigkeit bei der stattfindenden Temperatur geworden ist. Durch unendlich kleine Aenderungen des Druckes kann man dann nach Willkühr die Masse des Dampfes vergrößern oder verkleinern. Man lasse nun in der Gleichung (2)  $x$  die Masse des gebildeten Dampfes bedeuten; es ist dann  $p$  unabhängig von  $x$  und die genannte Gleichung giebt daher:

$$W = W_0 - (a + t)^2 (v - v_0) \frac{d \frac{p}{a+t}}{dt}.$$

Die Größe  $x_0$ , von welcher  $W_0$  und  $v_0$  abhängen, und welche beliebig gewählt werden kann, soll gleich 0 gesetzt werden; dann wird  $W_0$  gleich dem in der Gleichung (4) angegebenen Werthe von  $W$ , und  $v_0$  wird gleich dem Volumen der Masseneinheit tropfbar flüssigen Wassers. Bezeichnet man dieses Volumen durch  $s$ , das Volumen der Masseneinheit Dampf im Maximum der Dichtigkeit bei der Temperatur  $t$  durch  $\sigma$  und den Druck dieses Dampfes durch  $\pi_1$ , so ergiebt sich also:

$$W = -k \int_0^t c dt - (a+t)^2 (\sigma - s) x \frac{d \frac{\pi_1}{a+t}}{dt} \quad . \quad (6)$$

Diese Gleichung gilt so lange, bis alles Wasser verdampft, d. h.  $x=1$  geworden ist. Findet dieses statt, so kann der Druck weiter verkleinert werden. Für den Fall, daß dieses geschieht, soll in den Gleichungen (2) und (3)  $x=v$  gemacht werden; dieselben geben dann:

$$W = -k \int_0^t T_0 dt - (a+t)^2 \int_{v_0}^v dv \frac{\partial \frac{p}{a+t}}{\partial t} \quad . \quad (7).$$

Hier soll  $v_0 = v$  gesetzt werden, wo  $v$  ein so großes Volumen ist, daß für Werthe von  $v$  in der Nähe von  $v$  der Dampf bei den vorkommenden Werthen von  $t$  sich schon wie ein vollkommenes Gas verhält, d. h. dem Mariotte'schen Gesetze folgt, den Ausdehnungscoefficienten  $\frac{1}{a}$  und eine constante specifische Wärme hat. Es ist dann  $T_0$  die specifische Wärme bei constantem Volumen des Dampfes in dem bezeichneten Zustande der Verdünnung. Nennt man diese specifische Wärme  $\gamma$ , und  $\pi$  die Function von  $v$  und  $t$ , welche bei dem nicht im Maximum der Dichtigkeit befindlichen Dampfe den Druck darstellt, so ist also:

$$W = K - k\gamma t + (a+t)^2 \int_v^v dv \frac{\partial \frac{\pi}{a+t}}{\partial t} \quad (8),$$

wo  $K$  eine Constante bedeutet. Den Werth dieser Constanten lernt man kennen, wenn man bedenkt, daß der Ausdruck von  $W$  in der Gleichung (8), wenn man in ihm  $v = \sigma$  setzt, gleich werden muß dem Ausdrücke von  $W$  in der Gleichung (6), wenn man hier  $x = 1$  macht. Es ergibt sich hieraus:

$$K = k \left( \gamma t - \int_0^t c dt \right) - (a+t)^2 \left\{ (\sigma - s) \frac{d \frac{\pi_1}{a+t}}{dt} + \int_\sigma^v dv \frac{\partial \frac{\pi}{a+t}}{\partial t} \right\}, \quad (9)$$

wo  $t$  jeden beliebigen Werth haben kann.

Wenn  $v$  einen Werth hat, der groß genug ist, daß für ihn schon der Dampf sich wie ein vollkommenes Gas verhält, so ist:

$$\pi = \frac{R(a+t)}{v},$$

wo  $R$  eine Constante bedeutet; das nach  $v$  zunehmende Integral in der Gleichung (8) verschwindet dann und es wird einfach:

$$W = K - k\gamma t \quad (10).$$

Die Gröfse  $K$  läfst sich hiernach, wenn man sich an die Gleichung (4) erinnert, definiren als die Wirkungsgröfse für den Uebergang der Masseneinheit Wasser von  $0^\circ$  in Dampf von derselben Temperatur und einer Verdünnung, bei der der Dampf sich schon wie ein vollkommenes Gas verhält.

Die Gleichung (9), welche den Werth von  $K$  angiebt, läfst sich noch auf eine andere Form bringen, welche eine interessante Folgerung erlaubt.

Regnault hat die Wärmemenge  $\lambda$  bestimmt, die der Masseneinheit Wasser zugeführt werden mufs, um sie von  $0^\circ$  auf die Temperatur  $t$  zu bringen und bei dieser Temperatur in Dampf vom Maximum der Dichtigkeit zu verwandeln. Die bei diesem Processe geleistete äufere Arbeit ist

$$= \pi_1(\sigma - s),$$

und daher die demselben entsprechende Wirkungsgröfse

$$= \pi_1(\sigma - s) - k\lambda.$$

Dieselbe Wirkungsgröfse ist aber auch der Werth, welchen der Ausdruck von  $W$  in der Gleichung (6) für  $x=1$  annimmt, da ja die Wirkungsfuction für tropfbar flüssiges Wasser von  $0^\circ = 0$  gemacht ist. In Folge hiervon läfst sich die Gleichung (9) schreiben:

$$K = k(\gamma t - \lambda) + (\sigma - s)\pi_1 - (a + t)^2 \int_{\sigma}^{\gamma} dv \frac{\partial \frac{\pi}{a+t}}{\partial t}.$$

Nun hat Clausius <sup>1)</sup> nachgewiesen, dafs die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz beim Wasserdampf im Maximum der Dichtigkeit bei Temperaturen in der Nähe von  $0^\circ$  nur unbedeutend sind; man kann daraus schliessen, dafs bei diesen niedrigen Temperaturen der Wasserdampf bis zu seiner Condensation sich nahe wie ein vollkommenes Gas verhält und daher das in dem Ausdrucke von  $K$  vorkommende Integral sehr klein ist. Vernachlässigt man dasselbe und vernachlässigt man auch noch  $s$  gegen  $\sigma$ , so erhält man:

$$K = k(\gamma t - \lambda) + \sigma\pi_1.$$

Differentiirt man diese Gleichung nach  $t$  und berücksichtigt

1) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 516.

dabei, dafs, wenn der Wasserdampf bis zu seiner Condensation sich wie ein vollkommenes Gas verhält:

$$\sigma\pi_1 = R(a + t)$$

ist, so ergibt sich:

$$\gamma + \frac{R}{k} = \frac{d\lambda}{dt}.$$

Der Ausdruck auf der linken Seite dieser Gleichung ist aber nach einem von Clausius bewiesenen Satze <sup>1)</sup> nichts anderes als die specifische Wärme bei constantem Druck des hinreichend ausgedehnten Wasserdampfs. Diese specifische Wärme ist also der Werth, den  $\frac{d\lambda}{dt}$  für niedere Temperaturen annimmt. Das bringt mit sich, dafs dieser Differentialquotient für niedere Temperaturen constant ist.

Nun ist nach Regnault:

$$\lambda = 606,5 + 0,305 t,$$

also der betrachtete Differentialquotient nicht allein für niedere Temperaturen, sondern für alle constant und  $= 0,305$ . Sein Zahlenwerth weicht aber erheblich ab von dem Werthe, den Regnault durch directe Versuche für die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Druck gefunden hat <sup>2)</sup>, nämlich dem Werthe 0,475. Dieser Mangel an Uebereinstimmung kann entweder darin liegen, dafs der Wasserdampf, dessen specifische Wärme Regnault bestimmt hat, der Condensation zu nahe gewesen ist, als dafs er dieselbe specifische Wärme besessen hätte, wie der sehr ausgedehnte Dampf, oder darin, dafs auch bei niederen Temperaturen der Dampf in der Nähe der Condensation sich merklich anders als ein vollkommenes Gas verhält <sup>3)</sup>.

Für jedes vollkommene Gas wird die Wirkungsfunction sich in ähnlicher Weise ausdrücken lassen, als es durch die Gleichung (10) für den hinreichend verdünnten Wasserdampf geschehen ist. Es wird für ein anderes Gas

1) Pogg. Annal. Bd. 79, S. 393.

2) *Compt. rend.* T. 36, p. 676 oder Pogg. Annal. Bd. 99, S. 348.

3) Dafs der Coëfficient 0,305 die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Drucke seyn müfste, wenn der Dampf wie ein vollkommenes Gas sich verhielte, ist schon von Rankine ausgesprochen; Pogg. Ann. Bd. 81, S. 176.

$$W = -ky't + \text{Const.} \dots (11)$$

seyn, wenn  $y'$  die Wärmecapacität desselben bei constantem Volumen bedeutet.

#### Absorption eines Gases in Wasser.

Es soll nun die Absorption eines vollkommenen Gases in Wasser unter den folgenden Voraussetzungen untersucht werden:

1) Der Druck, den ein Gemenge von Dampf und Gas ausübt, ist immer gleich der Summe der beiden Drucke, die bei derselben Temperatur und demselben Volumen ausgeübt werden würden, wenn nur der Dampf oder nur das Gas vorhanden wäre.

Ist durch Vergrößerung des Druckes ein Theil des Dampfes condensirt und von dem gebildeten Wasser ein Theil des Gases absorbirt, so ist:

2) Der Druck des Dampfes so groß, wie wenn das Gas nicht vorhanden wäre, und

3) die von der Masseneinheit Wasser absorbirte Gasmasse dem Druck des über der Flüssigkeit befindlichen Gases proportional.

Diese Annahmen wird man nach den Versuchen von Regnault<sup>1)</sup> über das Verhalten der Dämpfe im luftgefüllten Raume und den von Bunsen<sup>2)</sup> über die Absorption von Gasen ohne Bedenken als richtig gelten lassen bei Gasen, welche nur in geringem Maasse vom Wasser absorbirt werden. Ob die aus den genannten Annahmen zu ziehenden Resultate aber auch noch richtig sind bei Gasen, die in solcher Menge, wie Ammoniak oder schweflige Säure vom Wasser aufgenommen werden, möge vorläufig dahingestellt bleiben.

Ich denke mir ein Gemenge, das aus der Dampfmasse  $l$  und der Gasmasse  $g$  besteht, und suche für dieses die Wirkungsfunktion.

Wenn der Druck eine gewisse Größe nicht überschrei-

1) *Compt. rend. T. 39, p. 345*, in *Pogg. Ann. Bd. 93, S. 552*.

2) Bunsen, *Gasometrische Methoden*, Braunschweig 1857.

tet, so ist kein Theil des Dampfes condensirt. Für diesen Fall mache ich in den Gleichungen (2) und (3)  $x = v$ ; es entsteht dann die Gleichung (7). Die Größe  $p$  in derselben besteht aus zwei Theilen, von denen der eine  $\pi$  ist, wenn dieses Zeichen in der bei Gleichung (8) definirten Bedeutung gebraucht wird; der andere Theil, der Druck des Gases nämlich, ist

$$\frac{g R' (a + t)}{v},$$

wo  $R'$  eine von der Natur des Gases abhängige Constante bedeutet. Es ist also:

$$p = \pi + \frac{g R' (a + t)}{v}.$$

Der Werth von  $v_0$  in der Gleichung (7) soll gleich  $v$  gewählt werden, wo  $v$  so groß ist, daß für Werthe von  $v$  in der Nähe von  $v$  das Gemenge von Dampf und Gas bei den vorkommenden Temperaturen sich wie ein vollkommenes Gas verhält.  $T_0$  bedeutet dann die Wärmecapacität des Gemenges bei constantem Volumen in dem bezeichneten Zustande der Verdünnung. Nennt man  $\gamma$ , wie früher, die spezifische Wärme des Wasserdampfes und  $\gamma'$  die des Gases bei constantem Volumen, so ist daher:

$$T_0 = \gamma + g \gamma'.$$

Denkt man sich nämlich das Gemenge auf die Weise hergestellt, daß man einzeln Gas und Dampf unter den Druck bringt, den beide zusammen ausüben sollen, daß man dann beide in Berührung setzt und in einander diffundiren läßt, so wird bei dieser Diffusion, wenn sie bei constanter Temperatur vor sich geht, weder äußere Arbeit geleistet, noch Wärme abgegeben, und deshalb auch keine Aenderung der Wärmecapacität eintreten.

Man erhält hiernach, wenn man die in der Gleichung (7) vorkommende willkürliche Constante gleich 0 macht:

$$W = -k(\gamma + g\gamma')t + (a + t)^2 \int_a^v dv \frac{\partial \pi}{\partial t}. \quad (12)$$

Dieser Ausdruck gilt bei der Verkleinerung von  $v$  so lange,

bis der Wasserdampf im Maximum der Dichtigkeit sich befindet, d. h. bis  $v = \sigma$  ist, wenn dieses Zeichen in seiner früheren Bedeutung beibehalten wird. Wird das Volumen weiter verkleinert, so wird mehr und mehr Dampf condensirt und dabei von dem gebildeten Wasser mehr und mehr Gas absorbirt, bis endlich aller Dampf Wasser geworden und gleichzeitig alles Gas von diesem aufgenommen ist. Um für diese Periode die Wirkungsfuction zu finden, soll in dem allgemeinen Ausdrucke derselben unter  $x$  die Gasmasse verstanden werden, welche von dem gebildeten Wasser absorbirt ist. Es handelt sich dann darum,  $p$  und  $v$  als Functionen von diesem  $x$  und  $t$  darzustellen. Es ist hierzu nöthig einige neue Zeichen einzuführen; der Bequemlichkeit wegen stelle ich mit den Definitionen dieser die Definitionen einiger schon gebrauchten Zeichen zusammen. Es soll bedeuten:

$\pi_1$  den Druck des Wasserdampfes beim Maximum der Dichtigkeit bei der Temperatur  $t$ ,

$p'$  den Druck des nicht absorbirten Gases,

$v'$  das Volumen des Gemenges von Dampf und Gas,

$v''$  das Volumen der gebildeten Flüssigkeit,

$\sigma$  das Volumen der Masseneinheit Dampf im Maximum der Dichtigkeit bei der Temperatur  $t$ ,

$\frac{R'(a+t)}{p'}$  das Volumen der Masseneinheit des Gases bei der Temperatur  $t$  und dem Drucke  $p'$ ,

$y$  die Masse des zu Wasser condensirten Dampfes,

$s$  das Volumen der Masseneinheit Wasser, welche bei der Temperatur  $t$  mit Gas für den Druck  $p'$  gesättigt ist, bei der Temperatur  $t$  und dem Drucke  $p$ ,

$\alpha$  endlich den Absorptionscoefficienten <sup>1)</sup> des Wassers für das Gas bei der Temperatur  $t$ .

Man hat dann die Gleichungen:

1) Der Begriff des Absorptionscoefficienten ist hier in etwas anderer Weise genommen als von Bunsen; in einer Weise, die aus der Gleichung, durch welche  $\alpha$  eingeführt wird, deutlich hervorgeht.



$$\begin{aligned}
 p &= \pi_1 + p' \\
 v &= v' + v'' \\
 v' &= (1 - y) \sigma \\
 &= \frac{(g - x) R'(a + t)}{p'} \\
 v'' &= y s \\
 x &= \alpha y p'.
 \end{aligned}$$

Aus denselben findet man leicht:

$$\begin{aligned}
 p' &= \frac{x}{\alpha} + \frac{(g - x) R'(a + t)}{\sigma} \\
 \frac{1}{y} &= 1 + \frac{\alpha(g - x) R'(a + t)}{x \sigma},
 \end{aligned}$$

und weiter, wenn man der Kürze wegen

$$\alpha R'(a + t) = \beta$$

setzt:

$$\left. \begin{aligned}
 p &= \pi_1 + R'(a + t) \left( \frac{x}{\beta} + \frac{g - x}{\sigma} \right) \\
 v &= \sigma \frac{x s + (g - x) \beta}{x \sigma + (g - x) \beta}
 \end{aligned} \right\} \dots (13)$$

Die Größen  $\pi_1$ ,  $\sigma$ ,  $\beta$  sind Functionen von  $t$ , die Größe  $s$  ist strenge genommen nicht nur eine Function von  $t$ , sondern auch von  $x$ , sie hängt von  $p'$  und von  $p$  ab; näherungsweise wird man aber  $s$  als Constante betrachten und darunter das Volumen der Masseneinheit gasfreien Wassers bei irgend einer Temperatur verstehen können, da, wie sich zeigen wird, der Fehler schon ganz unerheblich ist, den man begeht, wenn man  $s = 0$  setzt.

Wollte man die Werthe von  $p$  und  $v$  aus den Gleichungen (13) unmittelbar in die Gleichung (2) substituiren, so würde man eine sehr beschwerliche Rechnung zu überwinden haben. Es soll deshalb die letztgenannte Gleichung noch umgeformt werden.

Es seyen  $p$  und  $v$  irgend welche gegebene Functionen von  $x$  und  $t$ ; man eliminire  $x$  aus den beiden Gleichungen, welche  $p$  und  $v$  als Functionen von  $x$  und  $t$  angeben, und drücke  $p$  durch  $v$  und  $t$  aus; die Function von  $v$  und  $t$ ,

die man auf diese Weise für  $p$  erhält, bezeichne man durch  $(p)$ .

Die Gleichung

$$p = (p)$$

ist dann eine identische bei Rücksicht auf die Gleichung, welche  $v$  als Function von  $x$  und  $t$  ausdrückt. Es folgt daraus:

$$\frac{\partial \frac{p}{a+t}}{\partial x} = \frac{\partial \frac{(p)}{a+t}}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\frac{\partial \frac{p}{a+t}}{\partial t} = \frac{\partial \frac{(p)}{a+t}}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial \frac{(p)}{a+t}}{\partial t},$$

und daraus weiter:

$$\frac{\partial \frac{p}{a+t}}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial \frac{p}{a+t}}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} = - \frac{\partial \frac{(p)}{a+t}}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x}.$$

Da man nun ferner, wenn  $t$  constant ist, hat:

$$\frac{\partial v}{\partial x} dx = dv,$$

so läßt sich die Gleichung (2) schreiben:

$$W = W_0 - (a+t)^2 \int_{v_0}^v dv \frac{\partial \frac{(p)}{a+t}}{\partial t},$$

wo bei der Integration wieder  $t$  als Constante zu betrachten ist, oder endlich:

$$W = W_0 - (a+t)^2 \left( \frac{p_0}{a+t} \frac{\partial v_0}{\partial t} - \frac{p}{a+t} \frac{\partial v}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \int_{v_0}^v \frac{(p)}{a+t} dv \right).$$

Aus den Gleichungen (13) findet man nun:

$$\frac{(p)}{a+t} = \frac{\pi_1}{a+t} + g R' \frac{\sigma - s}{v(\sigma - \beta) + \sigma(\beta - s)};$$

substituirt man diesen Werth in den eben abgeleiteten Ausdruck von  $W$ , so hat die Ausführung des in demselben vorkommenden Integrals nicht die geringste Schwierigkeit.

Es soll nur der Werth entwickelt werden, den  $W$  hat, wenn  $x = g$  ist, d. h. in dem Augenblick, in dem aller

Dampf condensirt und alles Gas absorbirt ist; dieser Werth von  $W$  möge durch  $W_1$  bezeichnet werden. Die Gröfse  $x_0$  soll  $=0$  gewählt werden; dann ist nach den Gleichungen (13):

$$v_0 = \sigma$$

$$\frac{p_0}{a+t} = \frac{\pi_1}{a+t} + \frac{gR'}{\sigma};$$

für  $x=g$  ist ferner  $v=s$ ; da endlich aus dem für  $\frac{(p)}{a+t}$  gefundenen Ausdrücke folgt:

$$\int_{\sigma}^s \frac{(p)}{a+t} dv = -\frac{\pi_1}{a+t} (\sigma - s) - gR' \frac{\sigma-s}{\sigma-\beta} \lg \frac{\sigma}{\beta};$$

so ergibt sich:

$$W_1 - W_0 = -(a+t)^2 \left[ \left( \frac{\pi_1}{a+t} + \frac{gR'}{\sigma} \right) \frac{d\sigma}{dt} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\pi_1}{a+t} (\sigma - s) + gR' \frac{\sigma-s}{\sigma-\beta} \lg \frac{\sigma}{\beta} \right) \right].$$

Bei der für  $x_0$  getroffenen Wahl muß aber  $W_0$  gleich seyn dem Werthe, den  $W$  in der Gleichung (12) für  $v=\sigma$  annimmt; d. h. es muß seyn:

$$W_0 = -k(\gamma + g\gamma')t + (a+t)^2 \int_{\sigma}^v dv \frac{\partial}{\partial t} \frac{\pi}{a+t}.$$

Addirt man diese zwei Gleichungen und die Gleichung (9) zu einander, so erhält man:

$$W_1 = -K - k \left( g\gamma't + \int_0^t c dt \right) + gR' (a+t)^2 \frac{d}{dt} \left( \frac{\sigma-s}{\sigma-\beta} \lg \frac{\sigma}{\beta} - \lg \sigma \right).$$

Der letzte Term dieses Ausdrucks läßt sich noch auf eine wesentlich einfachere Gestalt bringen. Zunächst nämlich ist  $s$  so klein gegen  $\sigma$ , daß es dagegen vernachlässigt werden kann. Aber auch  $\beta$  ist sehr klein gegen  $\sigma$ . Bezeichnet man die von Bunsen mit dem Namen des Absorptions-coëfficienten belegte Gröfse durch  $b$ , so ist, wenn man als

Einheit des Volumens das Volumen der Masseneinheit Wasser annimmt:

$$\beta = b \left( 1 + \frac{1}{a} t \right).$$

Es ist daher nach Bunsen's Angabe für Ammoniak bei der Temperatur von  $0^\circ \text{C}$ .  $\beta = 1049,6$ . Für dieselbe Temperatur findet man  $\sigma = 205550$ , wenn man mit Clausius die Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes bei  $0^\circ \text{C}$ .  $= 0,622$  mal der Dichtigkeit der atmosphärischen Luft bei derselben Temperatur und demselben Drucke annimmt. Also selbst beim Ammoniak ist  $\beta$  ein so kleiner Bruchtheil von  $\sigma$ , daß man nur einen kleinen Fehler begehen wird, wenn man  $\beta$  als unendlich klein gegen  $\sigma$  betrachtet; der Fehler wird ganz unmerklich seyn bei den Gasen, die in viel geringerem Grade als Ammoniak von dem Wasser absorbirt werden. Nimmt man aber in dem Ausdrucke von  $W_1$ ,  $s$  und  $\beta$  als unendlich klein gegen  $\sigma$  an, so erhält man:

$$W_1 = -K - k \left( g \gamma' t + \int_0^t c dt \right) - g R' (a + t)^2 \frac{d \lg \beta}{dt}. \quad (14)$$

Aus dieser Gleichung kann man zunächst die Aenderung der Wärmecapacität berechnen, die durch die Absorption bewirkt wird. Aus der Bedeutung von  $W_1$  geht nämlich hervor, daß diese GröÙe identisch ist mit dem Ausdrucke von  $W$  in der Gleichung (5), wenn man in dieser unter  $c$  die Wärmecapacität der Masseneinheit Wasser, die die Gasmasse  $g$  absorbirt hat, versteht. Durch Differentiation erhält man daher:

$$c' = c + g \gamma' + g \frac{R'}{k} \frac{d}{dt} \left( (a + t)^2 \frac{d \lg \beta}{dt} \right). \quad (15)$$

Weiter kann man mit Hülfe der Gleichung (14) die Wärmemenge finden, die die Masseneinheit Wasser abgibt, wenn man sie bei constant gehaltener Temperatur die Gasmasse  $g$  absorbiren läßt.

Man denke sich den folgenden Versuch angestellt. Die Gasmasse wird mit dem Wasser in Berührung gebracht; der Druck  $p$  und die Temperatur  $t$  werden constant er-

halten, indem man das Volumen sich in dem Maafse verkleinern läßt, als das Gas von dem Wasser aufgenomme wird, und die durch die Absorption frei werdende Wärme ableitet. Es sey  $Q$  die Wärmemenge, welche abgeleitet ist, wenn die ganze Gasmasse  $g$  verschluckt ist.

Die bei dem beschriebenen Prozesse geleistete äußere Arbeit ist gleich dem negativen Producte aus dem Drucke  $p$  in das ursprüngliche Volumen des Gases, d. h.:

$$= -gR'(a+t);$$

die dem Prozesse entsprechende Wirkungsgröße ist also:

$$= kQ - gR'(a+t).$$

Nun kann die Absorption aber auch auf dem folgenden Wege bewirkt werden.

1) Die Wassermasse wird bei gleichbleibender Temperatur in Dampf verwandelt, dessen Dichtigkeit so gering ist, daß er sich wie ein vollkommenes Gas verhält.

2) Das Gas wird bei ebenfalls gleichbleibender Temperatur unter denselben Druck versetzt, unter dem der Wasserdampf sich befindet.

3) Man bringt Dampf und Gas mit einander in Berührung und läßt sie in einander diffundiren.

4) Man drückt das Gemenge von Dampf und Gas bei gleichbleibender Temperatur zusammen, bis aller Dampf condensirt und alles Gas absorbirt ist.

Die Wirkungsgröße für den ersten Theil der Operation ist nach den Gleichungen (4) und (10):

$$= k \int_0^t c dt + K - k\gamma t,$$

für den zweiten ist sie nach Gleichung (11) gleich 0, für den dritten ist sie ebenfalls gleich 0, für den vierten endlich nach den Gleichungen (12 und (14)

$$= k \left( \gamma t - \int_0^t c a t \right) - K - gR'(a+t)^2 \frac{d \lg \beta}{dt}.$$

Die Wirkungsgröße für die ganze Operation ist also:

$$= -gR'(a+t)^2 \frac{d \lg \beta}{dt}.$$

Da nun die Wirkungsgröße für die Ueberführung eines Körpers aus einem Zustande in einen anderen von dem Wege, auf dem die Ueberführung geschieht, unabhängig ist, so folgt hieraus:

$$Q = -g \frac{R'}{k} (a+t)^2 \frac{d \lg \frac{\beta}{a+t}}{dt},$$

oder, wenn man wieder die von Bunsen mit dem Namen des Absorptionscoefficienten belegte Größe  $b$  einführt:

$$Q = -g \frac{R'}{k} (a+t)^2 \frac{d \lg b}{dt}. \quad (16)$$

Es liegen die nöthigen experimentellen Data vor, um die Gültigkeit dieser Gleichung für die Absorption von Ammoniak und von schwefliger Säure zu prüfen. Favre und Silbermann haben die Wärmemengen gemessen, die bei der Absorption der Masseneinheit dieser Gase in Wasser frei werden und Bunsen hat die Absorptionscoefficienten derselben bestimmt. Nach Favre und Silbermann ist für die Masseneinheit Ammoniak:

$$Q = 514,3,$$

und für die Masseneinheit schwefliger Säure:

$$Q = 120,4;$$

die Temperaturen, für welche diese Zahlen gelten, sind nicht angegeben<sup>2)</sup>.

Nach Bunsen ist für Ammoniak:

$$b = 1049,63 - 29,496t + 0,67687t^2 - 0,0095621t^3,$$

und für schweflige Säure:

- 1) Zu den Gleichungen (15) und (16) gelangt man auch durch eine der durchgeführten ganz ähnliche und viel einfachere Betrachtung, wenn man davon absieht, daß ein Gasquantum, welches mit Wasser in Berührung gebracht wird, Wasserdampf aufnimmt.
- 2) *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires; Paris, 1853, p. 145.*

$$b = 79,789 - 2,6077 t + 0,2935 t^2 \text{ } ^1).$$

Nimmt man das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit gleich der Arbeit an, die es erfordert die Masseneinheit der Schwere entgegen auf die Höhe von 423<sup>m</sup>,5 zu haben, und bezeichnet man die Dichtigkeit des Gases im Vergleich mit der der atmosphärischen Luft durch  $\delta$ , so ist ferner:

$$\frac{R'}{k} = 0,0691 \frac{1}{\delta}.$$

Für Ammoniak ist  $\delta = 0,58957$ ,

für schweflige Säure  $= 2,21122$ .

Endlich hat man  $a = 273$ .

Setzt man diese Zahlenwerthe in die Gleichung (16) ein, so findet man für die Masseneinheit Ammoniak

bei 0° C.  $Q = 245$

bei 20° C.  $Q = 214$

und für die Masseneinheit schwefliger Säure:

bei 0° C.  $Q = 76,1$ ,

bei 20° C.  $Q = 97,7$ .

Aus den grossen Unterschieden dieser und der von Favre und Silbermann gefundenen Zahlen mufs man schliessen, dafs beim Ammoniak und der schwefligen Säure die Voraussetzungen, auf welchen die hier entwickelte Theorie beruht, und welche im Eingange dieses Abschnitts zusammengestellt sind, nicht erfüllt werden.

Leicht läfst sich aus der Gleichung (16) die Wärmemenge berechnen, die bei der Sättigung des Wassers mit Gas frei wird; soll nämlich die Gasmasse  $g$  die Masseneinheit bei dem Drucke  $p$  sättigen, so mufs:

$$g = p \alpha$$

oder

$$= \frac{p b}{R' a}$$

seyn, woraus folgt:

- 1) In dem oben citirten Werke von Bunsen, aus dem diese Formel genommen ist, ist unter den Tabellen, die das Ende desselben bilden, statt der nach dieser Formel berechneten Tafel durch ein Versehen eine andere abgedruckt.

$$Q = -\frac{pa}{k} \left(1 + \frac{1}{a}t\right)^2 \frac{db}{dt}.$$

Nimmt man als Einheit des Druckes den Druck einer Atmosphäre an, so wird diese Gleichung:

$$Q = -6,659p \left(1 + \frac{1}{a}t\right)^2 \frac{db}{dt}.$$

Für Kohlensäure ist nach Bunsen:

$$b = 1,7967 - 0,07761t + 0,0016421t^2;$$

hieraus folgt die Wärmemenge, welche frei wird, wenn die Masseneinheit Wasser bei der Temperatur  $0^\circ \text{C.}$  mit Kohlensäure für den Druck von einer Atmosphäre gesättigt wird, gleich 0,517. Sieht man von der sehr unbedeutenden Aenderung der Wärmecapacität ab, welche in Folge der Absorption eintritt, so kann man auch schließen, daß die Temperatur-Erhöhung, welche das Wasser unter den angegebenen Umständen erfährt, gleich  $0^\circ,517 \text{C.}$  ist.

#### Auflösung eines Salzes in Wasser.

Aehnliche Betrachtungen, wie über die Absorption eines Gases lassen sich über die Auflösung eines Salzes in Wasser anstellen und führen zu Ausdrücken für die Wärmecapacität der Lösung und die Wärmemenge, die bei der Bildung der Lösung frei wird.

Ich denke mir die Salzmasse  $l$  in Berührung mit der Masse  $m$  von Wasserdampf unter einem Drucke, der kleiner ist als der Druck des Dampfes im Maximum der Dichtigkeit über einer gesättigten Lösung des Salzes; es soll die Wirkungsfunktion für diesen Körper und für die verschiedenen Zustände, welche durch Vergrößerung des Druckes herbeigeführt werden können, aufgesucht werden.

Es bezeichne  $\mu_1$  den Druck des Wasserdampfes im Maximum der Dichtigkeit über einer gesättigten Lösung des Salzes bei der Temperatur  $t$ ; dann wird, so lange der Druck  $p$  kleiner als  $\mu_1$  ist, von dem Salze nichts aufgelöst, und es ist nach den Gleichungen (5) und (10):



$$W = -k \left( m \gamma t + \int_0^t c' dt \right), \quad (17)$$

wo  $\gamma$ , wie früher, die specifische Wärme des Wasserdampfs bei constantem Volumen,  $c'$  die specifische Wärme des festen Salzes bedeutet; und wo über die willkürliche Constante, welche der Ausdruck von  $W$  im Allgemeinen enthält, verfügt ist. Es liegt dem angegebenen Ausdrucke die Voraussetzung zu Grunde, daß der Wasserdampf über dem Salze stets eine so geringe Dichtigkeit besitzt, daß er sich wie ein vollkommenes Gas verhält; eine Voraussetzung, die um so genauer erfüllt seyn wird, je größer die Kraft ist, mit der das Salz den Wasserdampf an sich zieht.

Ist  $p = \mu_1$  geworden, so fängt der Dampf an sich zu condensiren; es bildet sich Wasser und dieses löst einen Theil des Salzes auf. Durch unendlich kleine Aenderungen des Druckes kann man die Masse des übrig gebliebenen Dampfes verkleinern oder vergrößern. Versteht man in den Gleichungen (2) und (3) unter  $x$  die Masse des condensirten Dampfes und setzt  $x_0 = 0$ , so erhält man durch Betrachtungen, die denen genau entsprechen, durch welche die Gleichung (6) abgeleitet ist:

$$W = -k \left( m \gamma t + \int_0^t c' dt \right) - (a+t)^2 (v - v_0) \frac{d \lg \frac{\mu_1}{a+t}}{dt}.$$

Mit demselben Rechte, mit dem angenommen ist, daß der Dampf bis zum Ende der vorigen Periode sich wie ein vollkommenes Gas verhält, kann derselbe auch während der jetzigen als vollkommenes Gas betrachtet werden; hieraus folgt, wenn man das Zeichen  $R$  in seiner früheren Bedeutung gebraucht, und wenn man absieht von der sehr kleinen Volumenänderung, welche das Salz bei seiner Auflösung erleidet:

$$v_0 - v = \frac{x R (a+t)}{\mu_1}.$$

Hiernach wird:

$$W = -k \left( m \gamma t + \int_0^t c' dt \right) + x R (a+t)^2 \frac{d \lg \frac{\mu_1}{a+t}}{dt} \quad (18).$$

Diese Gleichung gilt so lange, bis alles Salz aufgelöst ist, falls die Wassermasse  $m$  größer ist, als diejenige, die erfordert wird, die Salzmasse  $l$  aufzulösen; ist sie kleiner, so gilt die Gleichung, bis aller Dampf condensirt, d. h.  $x = m$  geworden ist.

Es soll zuerst der zweite von den beiden unterschiedenen Fällen weiter betrachtet werden. Bezeichnet man durch  $W_1$  die Wirkungsfunktion für den Zustand, bei dem aller Dampf verschwunden ist, so ist für diesen Fall:

$$W_1 = -k \left( m \gamma t + \int_0^t c' dt \right) + m R (a+t)^2 \frac{d \lg \frac{\mu_1}{a+t}}{dt} \quad (19).$$

Bedeutet  $C$  die Wärmecapacität des auf die beschriebene Weise gebildeten, zum Theil aus festem Salz, zum Theil aus gesättigter Lösung bestehenden Körpers, so ist aber auch nach der Gleichung (5):

$$W_1 = -k \int_0^t C dt;$$

daraus folgt:

$$C = c' + m \gamma - m \frac{R}{k} \frac{d}{dt} \left( (a+t)^2 \frac{d \lg \frac{\mu_1}{a+t}}{dt} \right) \quad (20).$$

Die hierdurch bestimmte Gröfse  $C$ , die ich die Wärmecapacität des bezeichneten Körpers genannt habe, ist die Wärmemenge, die demselben zugeführt werden mufs, um ihn um  $1^\circ$  zu erwärmen; bei dieser Erwärmung wird entweder ein Theil des festen Salzes aufgelöst oder ein Theil des gelösten ausgeschieden, und in Folge dessen in dem Körper selbst Wärme erregt oder verbraucht werden; die so erregte oder verbrauchte Wärmemenge wird einen wesentlichen Theil von  $C$  ausmachen.

Die Gleichung (19) erlaubt ferner die Wärmemenge zu berechnen, die frei wird, wenn die Wassermasse  $m$  so viel von dem Salze auflöst, als sie aufzulösen vermag.

Man denke sich, dafs die Wassermasse  $m$  auf das Salz geschüttet und die Temperatur  $t$  constant erhalten werde,

indem man die bei der Auflösung frei werdende Wärme ableitet. Es sey  $Q$  die Wärmemenge, die abgeleitet ist, wenn das Wasser sich mit Salz gesättigt hat. Die Wirkungsgröße für diesen Proceß ist dann, da man von der eintretenden geringen Volumenänderung absehen kann,

$$= kQ$$

Die Auflösung kann man nun aber auch auf dem folgenden Wege bewirken:

1) Man verwandelt das Wasser bei gleichbleibender Temperatur in Dampf, dessen Druck kleiner ist, als  $\mu_1$ .

2) Man drückt, nachdem man den Dampf mit dem Salz in Berührung gebracht hat, denselben bei ebenfalls gleichbleibender Temperatur zusammen, bis er ganz condensirt und in die Salzlösung übergegangen ist.

Die Wirkungsgröße für den ersten Theil der Operation ist nach den Gleichungen (4) und (10):

$$= m \left( k \int_0^t c \, dt + K - k\gamma t \right),$$

und für den zweiten nach den Gleichungen (17) und (19):

$$= mR(a+t)^2 \frac{d \lg \frac{\mu_1}{a+t}}{dt}.$$

Aus dem Satze, daß die Wirkungsgröße für die Ueberführung eines Körpers aus einem Zustande in einen andern von dem Wege der Ueberführung unabhängig ist, folgt also:

$$Q = m \left( \int_0^t c \, dt - \gamma t + \frac{K}{k} + \frac{R}{k} (a+t)^2 \frac{d \lg \frac{\mu_1}{a+t}}{dt} \right) \quad (21).$$

Eine viel einfachere Gestalt erhält der Ausdruck von  $Q$ , wenn man die Annahme einführt, daß der mit reinem Wasser in Berührung befindliche Wasserdampf bis zu seiner Condensation sich wie ein vollkommenes Gas verhält — eine Annahme, die, wie schon oben bemerkt, wenigstens bei Temperaturen in der Nähe von  $0^\circ$  sich nicht weit von der Wahrheit entfernen wird. Bei dieser Annahme giebt

die Gleichung (9), wenn man in derselben  $s$  gegen  $\sigma$  vernachlässigt:

$$K = k \left( \gamma t - \int_0^t c dt \right) - (a+t)^2 R \frac{d \lg \frac{\pi_1}{a+t}}{dt} \quad (22);$$

woraus folgt:

$$Q = m \frac{R}{k} (a+t)^2 \frac{d \lg \frac{\mu_1}{\pi_1}}{dt} \quad \dots \quad (23).$$

Mit Hülfe der Gleichung (22) läßt sich auch die Gleichung (20) auf eine andere Gestalt bringen. Multiplicirt man nämlich die erstere mit  $\frac{m}{k}$ , differentiirt sie nach  $t$  und addirt sie zur letzteren, so erhält man:

$$C = c' + cm - m \frac{R}{k} \frac{d}{dt} \left( (a+t)^2 \frac{d \lg \frac{\pi_1}{\mu_1}}{dt} \right).$$

Bekanntlich wird bei der Lösung einiger Salze Wärme frei, bei der anderer Wärme verschluckt; nach der Gleichung (23) findet das Erste statt, wenn bei wachsender Temperatur das Verhältniß  $\frac{\mu_1}{\pi_1}$  wächst, das zweite im entgegengesetzten Falle.

Wenn die Wassermasse  $m$  größer ist als diejenige, die zur Lösung der Salzmasse 1 gebraucht wird, so gilt die Gleichung (18) nicht bis  $x=m$ , sondern nur bis  $x=a$  geworden ist, wenn  $a$  die Wassermasse bedeutet, die bei der Temperatur  $t$  zur Lösung der Salzmasse 1 erforderlich ist. Ueberschreitet  $x$  den Werth  $a$ , so hört der Druck  $p$  auf eine reine Function von  $t$  zu seyn, er hängt dann von  $x$  und von  $t$  ab. Die Function dieser beiden Variabeln, welche den Druck darstellt, möge durch  $\mu$  bezeichnet werden. Wenn die Wassermasse nicht zu groß ist, so wird die Dichtigkeit des Dampfes über der Salzlösung immer klein genug bleiben, daß derselbe als vollkommenes Gas betrachtet werden kann. Bezeichnet man durch  $f$  das Volumen der Lösung, so ist dann also:

$$v = f + \frac{(m-x)R(a+t)}{\mu}.$$

In dieser Gleichung wird man ohne merkliche Fehler  $f$  als constant ansehen dürfen; thut man das, so folgt aus derselben:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = R(m-x) \frac{\partial \frac{a+t}{\mu}}{\partial t}$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = R(m-x) \frac{\partial \frac{a+t}{\mu}}{\partial x} - \frac{R(a+t)}{\mu},$$

und weiter:

$$\frac{\partial \frac{p}{a+t}}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial \frac{p}{a+t}}{\partial t} \frac{\partial v}{\partial x} = R \frac{\partial \lg \frac{p}{a+t}}{\partial t}.$$

Aus der Gleichung (2) ergibt sich hiernach:

$$W = W_0 + R(a+t)^2 \int_{x_0}^x dx \frac{\partial \lg \frac{\mu}{a+t}}{\partial t}.$$

Macht man nun  $x_0 = \alpha$ , so wird  $W_0$  gleich dem Werthe, den der Ausdruck von  $W$  in der Gleichung (18) für  $x = \alpha$  annimmt. Bezeichnet man wiederum den Werth, den  $W$  für  $x = m$  erhält, durch  $W_1$ , so ist also:

$$W_1 = -k(m\gamma t + \int_0^t c' dt) + R(a+t)^2 \left[ \alpha \frac{d \lg \frac{\mu_1}{a+t}}{dt} + \int_{\alpha}^m dx \frac{\partial \lg \frac{\mu}{a+t}}{\partial x} \right].$$

Es ist  $\mu$  nur für Werthe von  $x$  definirt worden, welche größer als  $\alpha$  sind; definirt man  $\mu$  für Werthe von  $x$ , welche kleiner als  $\alpha$  sind, als gleich  $\mu_1$ , so läßt sich diese Gleichung etwas einfacher schreiben:

$$W_1 = -k(m\gamma t + \int_0^t c' dt) + R(a+t)^2 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^m dx \lg \frac{\mu}{a+t}.$$

Aus derselben kann man die Wärmecapacität der aus der

Salzmasse 1 und der Wassermasse  $m$  gebildeten Salzlösung und die Wärmemenge berechnen, die bei der Herstellung dieser Lösung frei wird. Ist  $C$  jene Wärmecapacität und  $Q$  diese Wärmemenge, so ergibt sich durch eine Betrachtung, die derjenigen ganz gleich ist, durch welche die Gleichungen (20) und (21) abgeleitet sind:

$$C = c' + m\gamma - \frac{R}{k} \frac{\partial}{\partial t} \left( (a+t)^2 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^m dx \lg \frac{\mu}{a+t} \right),$$

$$Q = m \left( \int_0^t c dt - \gamma t + \frac{K}{k} \right) + \frac{R}{k} (a+t)^2 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^m dx \lg \frac{\mu}{a+t}.$$

Führt man wieder die Voraussetzung ein, daß der mit reinem Wasser in Berührung befindliche Wasserdampf bis zu seiner Condensation sich wie ein vollkommenes Gas verhält, so erhält man die näherungsweise richtigen Gleichungen:

$$C = c' + mc - \frac{R}{k} \frac{\partial}{\partial t} \left( (a+t)^2 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^m dx \lg \frac{\mu}{\pi_1} \right),$$

$$Q = \frac{R}{k} (a+t)^2 \frac{\partial}{\partial t} \int_0^m dx \lg \frac{\mu}{\pi_1}.$$

Die zweite von diesen Gleichungen läßt eine Vergleichung der Theorie mit einem von Babo experimentell gefundenen Satze zu.

Die Erfahrung lehrt, daß, wenn man zu einer Salzlösung, die bis zu einem gewissen Grade verdünnt ist, noch mehr Wasser zusetzt, keine merkliche Wärmeentwicklung stattfindet; ist diese Verdünnung erreicht, so muß nach dem Ausdrücke von  $Q$

$$\frac{\partial \lg \frac{\mu}{\pi_1}}{\partial t} = 0,$$

also  $\frac{\mu}{\pi_1}$  (das Verhältniß der Spannkraft des Wasserdampfes

über der Lösung und seiner Spannkraft über reinem Wasser bei derselben Temperatur) unabhängig von  $t$  seyn.

Babo <sup>1)</sup> hat den Satz, daß das genannte Verhältniß bei den verschiedensten Temperaturen nahezu den gleichen Werth behält, allgemein ausgesprochen. Die Versuche, aus denen er denselben geschlossen hat, sind aber meistens mit verdünnten Lösungen angestellt, und daher mußte ihm die Beschränkung entgehen, unter denen der Satz hier als richtig gefunden ist, die Bedingung nämlich, daß die Lösung so verdünnt ist, daß durch Zusatz von Wasser zu ihr keine Temperaturänderung bewirkt wird. Findet bei einem solchen Zusatze eine Temperaturerhöhung statt, so wächst jenes Verhältniß bei wachsender Temperatur, es nimmt ab, wenn eine Temperaturerniedrigung sich zeigt.

Es sey mir gestattet, hier die folgende Bemerkung anzuschließen. Man hat bei den Versuchen über die bei chemischen Processen frei werdenden Wärmemengen gewöhnlich nicht auf die Temperatur Rücksicht genommen, bei welcher man die Processe einleitet; und doch folgt aus dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie mit Nothwendigkeit, daß jene Wärmemengen mit dieser Temperatur variiren, falls durch die Processe die Wärmecapacität geändert wird, was, wenn nicht immer, doch zweifellos der Regel nach stattfindet. Es soll das noch an einem einfachen Beispiele näher dargelegt werden.

Gesetzt man habe die Masseneinheit Knallgas von der Temperatur  $t$  in einem fest begränzten Raume, und lasse dieses, etwa durch einen elektrischen Funken, explodiren; die Wärmemenge, welche man dem gebildeten Wasserdampf entziehen muß, um die Temperatur wieder auf die ursprüngliche zu reduciren sey  $Q$ .

Die Wärmemenge, welche man bei einem gleichen Versuche erhält, bei dem nur  $t$ , die Temperatur des Knallgases vor der Explosion ist, und bei dem man den Wasserdampf

1) Berichte über die Verhandlungen der Gesellschaft für Beförderung der Naturwissenschaften zu Freiburg i. B.; Januar 1857, S. 282,

bis zur Temperatur  $t_1$  abkühlt, sey  $Q_1$ . Der Einfachheit wegen möge vorausgesetzt werden, daß das Volumen des Knallgases so groß gewählt ist, daß der Wasserdampf bei ihm und bei den Temperaturen, in die er versetzt wird, sich wie ein vollkommenes Gas verhält. Es wird sich dann leicht nachweisen lassen, daß  $Q$  und  $Q_1$  verschieden von einander seyn müssen.

Die Wirkungsgröße für die Ueberführung des Knallgases von der Temperatur  $t$  in Wasserdampf von derselben Temperatur und demselben Volumen, die bei dem ersten der beiden gedachten Versuche stattfindet, ist

$$= kQ,$$

da äußere Arbeit bei derselben nicht geleistet wird.

Dieselbe Ueberführung denke man sich nun auf dem folgenden Wege bewirkt:

- 1) Man bringt das Knallgas auf die Temperatur  $t_1$ .
- 2) Man läßt das Knallgas explodiren und entzieht dem gebildeten Wasserdampf Wärme, bis seine Temperatur wieder  $t$  geworden ist.
- 3) Man bringt den Wasserdampf auf die Temperatur  $t$ .

Bezeichnet  $\gamma'$  die spezifische Wärme des Knallgases,  $\gamma$  die des Wasserdampfes bei constantem Volumen, so ist, da bei keinem der Theile der beschriebenen Operation eine Volumenänderung statt gefunden hat, die Wirkungsgröße

$$\text{für den ersten Theil} = -k\gamma'(t_1 - t),$$

$$\text{für den zweiten} = kQ_1,$$

$$\text{für den dritten} = k\gamma(t_1 - t).$$

Nach dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie muß die Summe dieser drei Größen gleich  $kQ$  seyn, d. h.

$$Q_1 = Q + (\gamma' - \gamma)(t_1 - t).$$

Da nun  $\gamma'$  nicht gleich  $\gamma$  ist, so ist auch  $Q_1$  nicht gleich  $Q$ .

Eine ähnliche Betrachtung läßt sich offenbar für einen jeden chemischen Proceß anstellen, bei dem keine oder eine zu vernachlässigende äußere Arbeit geleistet wird und durch den die spezifische Wärme sich ändert. Bei einem jeden solchen Processe ist also die frei werdende Wärmemenge



d. h. die Wärmemenge, die während oder nach dem Prozesse abgeleitet werden muß, um die ursprüngliche Temperatur herzustellen, von dieser Temperatur abhängig. Gerade diese frei werdende Wärmemenge — nicht etwa die erzeugte — ist es aber, welche bei Versuchen, wie sie angestellt sind über die Wärmeerregung bei chemischen Processen, gemessen wird.

Bei dem als Beispiel gewählten Falle sind allerdings die Unterschiede der Wärmemengen, welche bei verschiedenen Temperaturen frei werden, verhältnißmäßig sehr klein; man wird indessen nicht voraussetzen dürfen, daß das immer stattfindet.

Um für jenen Fall die Unterschiede zu berechnen, dienen folgende Angaben: Die spezifische Wärme des Knallgases bei constantem Druck ist 0,5722; hieraus findet man mit Hülfe des schon oben benutzten Clausius'schen Satzes und des oben angeführten mechanischen Aequivalents der Wärmeeinheit  $\gamma'$  (d. h. die spezifische Wärme des Knallgases bei constantem Volumen) gleich 0,4056. Nimmt man die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Drucke gleich 0,475 an, wie sie Regnault gefunden hat, so ergibt sich auf dieselbe Weise  $\gamma$  (d. h. die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Volumen) gleich 0,3639; nimmt man aber die spezifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Drucke gleich 0,305 an, wie sie hier oben gefunden ist, so folgt  $\gamma = 0,194$ . Nach der ersten dieser beiden Annahmen ist daher:

$$Q_1 = Q + 0,0417(t_1 - t),$$

und nach der zweiten:

$$Q_1 = + 0,212(t_1 - t).$$

Dieses Resultat läßt sich noch auf eine andere Weise aussprechen. Es sey  $\tau$  die Temperaturerhöhung, die durch die Explosion des Knallgases bewirkt wird, wenn die Temperatur desselben vor der Explosion  $t$  ist;  $\tau_1$  sey die entsprechende Temperaturerhöhung für den Fall, daß  $t_1$  die Temperatur des Knallgases vor der Verbrennung ist. Dann hat man:

$$\tau = \frac{Q}{\gamma}, \quad \tau_1 = \frac{Q_1}{\gamma},$$

und daher:

$$\tau_1 = \tau + \left(\frac{\gamma'}{\gamma} - 1\right)(t_1 - t).$$

Je nach der einen oder der andern Annahme über die specifische Wärme des Wasserdampfes ist also:

$$\tau_1 = \tau + 0,115 (t_1 - t)$$

oder

$$\tau_1 = \tau + 1,091 (t_1 - t).$$

Wäre die zweite Annahme die richtige, so müßte hiernach die Temperatur des Wasserdampfes nach der Verbrennung durch eine Temperaturerhöhung des Knallgases um mehr als das doppelte dieser Temperaturerhöhung vergrößert werden.

## II. Bemerkung über die Spannung des Wasserdampfes bei Temperaturen, die dem Eispunkte nahe sind; von G. Kirchhoff.

Regnault <sup>1)</sup> ist bei seinen Versuchen über die Spannung des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen zu dem Resultate gekommen, daß die Curve, welche die Spannung des Dampfes von Eis für Temperaturen unterhalb 0° darstellt, eine vollständige Continuität mit derjenigen darbietet, welche die Spannung des Dampfes von Wasser für Temperaturen über 0° liefert. Es ist dieses Resultat mit der mechanischen Theorie der Wärme in so fern im Einklange, als nach dieser ein Zusammentreffen der beiden bezeichneten Curven in einem Punkte stattfinden kann; die Theorie fordert aber dann, daß die Tangenten der Curven in diesem Punkte verschieden von einander sind, mit anderen Worten, daß der Differentialquotient der Spannung des Dampfes nach der Temperatur bei 0° einen Sprung erleidet.

1) *Compt. rend.* T. 39, p. 406, und *Pogg. Ann.* Bd. 93, S. 575.

Um dieses zu zeigen, soll die Wirkungsfunction für die Masseneinheit Wasser in einigen verschiedenen Zuständen betrachtet werden. Es soll diese für den Fall, daß die ganze Wassermasse tropfbar flüssig ist und die Temperatur  $0^{\circ}$  hat, gleich 0 gesetzt werden; für den Fall, daß die ganze Wassermasse in gesättigten Dampf von derselben Temperatur verwandelt ist, ist sie dann nach der Gleichung (6) meiner Abhandlung „Ueber einen Satz der mechanischen Wärmetheorie etc.“, wenn man das Volumen der Masseneinheit Wasser gegen das Volumen der Gewichtseinheit Dampf vernachlässigt:

$$-a^2 \sigma \frac{d \frac{\pi_1}{a+t}}{dt}, \quad (1)$$

wo alle Zeichen dieselbe Bedeutung, wie am angeführten Orte haben, und wo nach Ausführung der Differentiation  $t=0$  zu setzen ist. Bedeutet  $l$  die latente Wärme des Wassers, so ist die Wirkungsgröße für den Uebergang der Masseneinheit flüssigen Wassers von der Temperatur  $0^{\circ}$  in Eis von derselben Temperatur gleich  $kl$ ; daraus folgt die Wirkungsfunction für die Masseneinheit Wasser, die in Eis von  $0^{\circ}$  verwandelt ist,

$$= kl.$$

Denkt man sich nun die Eismasse in gesättigten Dampf von derselben Temperatur übergeführt, so ergibt sich hieraus durch Betrachtungen, die denen ganz gleich sind, durch welche der Ausdruck (1) abgeleitet ist, wenn man durch  $\mu_1$  die Spannung des Dampfes bezeichnet, der sich über Eis von der Temperatur  $t$  bildet, und wenn man das Volumen der Masseneinheit Eis gegen das der Masseneinheit des Dampfes vernachlässigt, die Wirkungsfunction für die Masseneinheit des gesättigten Dampfes, der sich über Eis bei der Temperatur von  $0^{\circ}$  bildet,

$$= kl - a^2 \sigma \frac{d \frac{\mu_1}{a+t}}{dt}, \quad (2)$$

wo nach Ausführung der Differentiation wieder  $t=0$  zu setzen ist. Bei der Aufstellung dieses Ausdruckes ist schon

von der Annahme Gebrauch gemacht, dafs für  $t=0$   $\mu_1 = \pi_1$  ist, und dafs die Dämpfe, die sich über Eis von  $0^\circ$  und über flüssigem Wasser von  $0^\circ$  bilden, überhaupt identisch sind; es sind nämlich die Volumina der Masseneinheit dieser Dämpfe gleich gesetzt. Aus der genannten Annahme folgt dann weiter, dafs für  $t=0$  die Ausdrücke (1) und (2) einander gleich seyn müssen, oder

$$\frac{d\mu_1}{dt} - \frac{d\pi_1}{dt} = \frac{kl}{a\sigma}$$

seyn mufs.

Um einen Zahlenwerth für diese Differenz der beiden Differentialquotienten zu erhalten, soll festgesetzt werden, dafs  $t$  nach den Graden der hunderttheiligen Thermometersäule gerechnet wird; dann ist

$$a = 273;$$

Einheit der Wärmemenge soll die Wärmemenge seyn, die die Masseneinheit Wasser von  $0^\circ$  C. auf  $1^\circ$  C. erwärmt; dann ist

$$l = 79;$$

Einheit des Volumens sey das Volumen der Masseneinheit Wasser; dann ist

$$\sigma = 205550;$$

Einheit des Druckes endlich sey der Druck einer Quecksilbersäule von 1<sup>mm</sup> Höhe; dann ist

$$k = \frac{423,5}{0,013596} = 31140.$$

Aus diesen Zahlenwerthen ergibt sich:

$$\frac{d\mu_1}{dt} - \frac{d\pi_1}{dt} = 0,044.$$

Dieser Unterschied ist kleiner, als dafs er sich mit Sicherheit aus den Versuchen von Regnault könnte erkennen lassen; doch ist es von Interesse zu bemerken, dafs aus den Zahlen, welche Regnault als die Resultate seiner Versuche angiebt, sich ein Unterschied von demselben Sinne und derselben Ordnung herausstellt, wie die Theorie ihn fordert.

Folgendes sind nach Regnault <sup>1)</sup> die Werthe von  $\pi_1$  und  $\mu_1$  für Temperaturen in der Nähe von 0° mit ihren Differenzen:

$t$	$\pi_1$	+	+	+
0	4,600	0,340	0,022	0,001
1	4,940	0,362	0,023	
2	5,302	0,385		
3	5,687			
$t$	$\mu_1$	-	+	+
0	4,600	0,337	0,015	0,010
- 1	4,263	0,322	0,025	
- 2	3,941	0,297		
- 3	3,644			

Daraus ergibt sich für  $t = 0$ :

$$\frac{d\pi_1}{dt} = 0,340 - \frac{0,022}{2} + \frac{0,001}{3} = 0,329$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = 0,337 + \frac{0,015}{2} - \frac{0,010}{3} = 0,341,$$

also:

$$\frac{d\mu_1}{dt} - \frac{d\pi_1}{dt} = 0,012.$$

### III. Ueber die Messung der atmosphärischen Electricität nach absolutem Maafse; von W. G. Hankel.

(Vom Hrn. Verf. gemachter Auszug aus einer Abhandl. Bd. V d. K. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. S. 379 bis 600.)

Sowie wir bei den Untersuchungen über den Erdmagnetismus allein auf die Beobachtungen der Richtung und Stärke dieser Kraft an den verschiedenen uns zugänglichen Punkten der Erdoberfläche angewiesen sind, in gleicher Weise müssen wir uns bei den Beobachtungen über atmosphärische

1) *Relations des expériences . . . p. 624.*

Poggendorff's Annal, Bd. CIII.

Elektricität auf die Messung der Resultirenden aus der Vertheilungswirkung der in der Atmosphäre und der Oberfläche der Erde vorhandenen Elektricität an den in der Nähe dieser Oberfläche befindlichen Orten beschränken; und in diesem Sinne kann daher auch nur von einer Messung der atmosphärischen Elektricität die Rede seyn.

Die bisher zur Erreichung dieses Zieles angewandten Apparate, mögen sie in allen ihren Theilen feststehen, und in dieser Weise ununterbrochen der Einwirkung der atmosphärischen Elektricität ausgesetzt seyn, oder mögen die ganzen Vorrichtungen oder wenigstens einige ihrer Theile jedes Mal bewegt werden, wenn sie den vertheilenden Einfluß der genannten Elektricität empfangen sollen, genügen nicht sämmtlichen an dieselben zu machenden Ansprüchen. Einige derselben erlauben keine genaue Messung der erzeugten Ausschläge, oder geben nicht den wahren Werth der elektrischen Vertheilung für den Augenblick der Beobachtung; andere sind schwierig oder gar nicht transportabel oder gestatten keine Zurückführung der gemessenen Ausschläge auf die bisher in der Mechanik gebräuchlichen, sogenannten absoluten Maasse. Die Wichtigkeit einer solchen Zurückführung der beobachteten elektrischen Intensitäten auf absolute Maasse bedarf aber keiner weiteren Erörterung; denn sie allein macht es möglich, die durch nicht unmittelbar unter einander verglichene Instrumente zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten ausgeführten Beobachtungen auf einander zu reduciren.

Das von mir angewandte, in dem Folgenden näher beschriebene Verfahren entspricht sämmtlichen zuvor genannten Anforderungen.

Das zu Grunde liegende Princip ist sehr einfach. Wie schon erwähnt, kann die atmosphärische Elektricität nur durch ihre vertheilende Wirkung auf einen ihrem Einflusse ausgesetzten Leiter gemessen werden; ich wähle daher einen solchen von passender Form, und setze denselben, nachdem er zuvor durch vollständige Umhüllung von Leitern und Ableitung unelektrisch gemacht worden ist, der Verthei-

lungswirkung der atmosphärischen Elektricität aus. Dieser Leiter ist unmittelbar auf einem Elektrometer isolirt befestigt, und trägt an seinem untern Ende ein Goldblättchen, das zwischen zwei entgegengesetzt elektrischen Scheiben hängt, und durch seinen mittelst eines Mikroskops mit Ocularmikrometer meßbaren Ausschlag ein Maafs für die Gröfse der Vertheilung und somit auch für die Stärke der atmosphärischen Elektricität liefert. Wird sodann dieser Ausschlag verglichen mit demjenigen, welchen eine in gegebener Entfernung über demselben Leiter angehäuften und nach absolutem Maafse gemessene Elektricitätsmenge erzeugt, so ist hiedurch die Stärke der atmosphärischen Elektricität gefunden; denn man kann nun angeben, welches Quantum von Elektricität in einer bestimmten Entfernung oberhalb des Leiters angebracht werden mufs, um denselben Ausschlag zu erhalten, wie ihn die atmosphärische Elektricität hervorgerufen hat.

Es wird zweckmäfsig seyn, zunächst die Beschreibung und Behandlung des Elektrometers, so wie das Verfahren zur unmittelbaren Messung der atmosphärischen Elektricität zu geben, und darauf erst die Zurückführung der erhaltenen Zahlen auf absolute Werthe folgen zu lassen.

#### I. Beschreibung und Behandlung des Elektrometers.

NNN (Fig. 6 und 7 Taf. II) ist ein messingener Bogen, der die Seitenwände und die Decke des Gehäuses bildet; AA' ein dünner Messingcylinder, der mittelst Schellack isolirt in eine kleine Hülse eingekittet ist, welche durch die Klemmschraube O festgestellt wird; an seinem untern Ende ist er einige Linien lang zur Hälfte hinweggeschnitten, und trägt hier das punktirt gezeichnete Goldblättchen B. C und C sind zwei kleine elliptische Messingscheiben, deren gröfserer Durchmesser vertical, der kleinere horizontal gerichtet ist; Charniergelenke verbinden sie mit den Köpfen P, P, welche auf Schellackstäbchen D, D stehen, und gestatten so dieselben einander parallel zu stellen. Die Schellackstäbchen sitzen auf zwei nach unten etwas keilförmig sich verschmä-

iernden Messingstücken (in den Zeichnungen nicht sichtbar), die sich innerhalb einer entsprechenden Nuth in dem Messingstücke *Q Q* mittelst der durch sie hindurchgehenden Mikrometerschrauben *G, G* verschieben lassen. Die ganzen Umgänge der Schrauben werden auf einer neben dieser Nuth angebrachten Theilung, und die Bruchtheile derselben auf den eingetheilten Köpfen *H, H* abgelesen. Die Elektrizität wird den beiden Scheiben durch zwei feine Drähte zugeführt, die spiralförmig aufgewunden sind, um die Bewegung der Scheiben *C, C* nicht zu hemmen. Die äußern Enden der beiden Drähte sind an die isolirt in die Seitenwände eingefügten Messingstücke *E, E* angelöthet. In eben diesen Messingstücken werden mittelst der Klemmschrauben *F, F* die Poldrähte einer Volta'schen Säule befestigt. Die vordere und hintere Wand des Gehäuses sind durch zwei Glasplatten (Spiegelplatten) gebildet, welche unten in einen Falz eingesetzt, und oben durch eine Schraube gegen die genau eben geschliffenen Ränder des messingenen Bogens *NNN* angedrückt werden, und so einen dichten Verschluss bilden.

Um das Goldblättchen für den Transport auch an seinem unteren Ende zu befestigen, liefs ich durch die angesetzten kurzen Metallcylinder *M, M* mit einiger Reibung die Messingdrähte *K, K* hindurchgehen; diese tragen an ihren äußern Enden einen geränderten Knopf, an ihrem innern dagegen eine kleine Metallplatte *L, L*, die in Fig. 7 nach unten hängend gezeichnet ist. Die dem Goldblättchen zugewandten ebenen Seiten dieser kleinen Platten sind mit Papier überzogen, das mit Bolus oder Speckstein eingerieben ist; zwischen beide einander genäherte Platten wird das untere Ende des Goldblättchens gefasst und dann jede Platte in dieser Lage durch eine in *M* befindliche Klemmschraube festgestellt.

Die Volta'sche Säule, welche die Elektrizität ihrer Pole den Scheiben *C, C* mittheilt, besteht aus sehr kleinen Elementen von Kupfer, Zink und Wasser. In einen dicken Schellackkuchen werden Löcher gebohrt, in diese kleine



cylindrische halb mit Wasser gefüllte Gläschen, und in das Wasser kleine aus Kupfer- und Zinkdraht gebildete Elemente von der Form  $\cap$  eingesetzt. Um die Gläschen zu verschließen gehen die Drähte durch einen Kork oder einen Pfropfen aus Elfenbein, der auf die Oeffnung des Glases paßt. In dem Fig. 6 und 7 abgebildeten Instrumente sind die Elemente etwas anders eingerichtet. Kupferne Cylinder, wie *ef* in Fig. 6 und Fig. 8, sind in Messingmuttern eingeschraubt, die in einem auf dem Boden des blechernen Kastens *aaa* liegenden Schellackkuchen eingeschmolzen sind; sie enthalten Wasser und werden durch einen oben aus Elfenbein bestehenden Deckel, durch welchen ein Zinkdraht  $\zeta$  hindurchgeht, geschlossen. Mittelt Messingfedern  $\vartheta$  (Fig. 6) wird das Zink eines Elementes mit dem Kupfer des nächstfolgenden verbunden. Der Ort, welchen die Säule einnimmt, ist an sich gleichgültig; während sie in Fig. 6 vor dem Elektrometer steht, habe ich sie in anderen Instrumenten unterhalb desselben angebracht. Sollen die Pole der Säule stets sehr nahe gleich starke Elektricität besitzen, so muß die Mitte derselben zur Erde abgeleitet und jede Schließung derselben, namentlich wenn die Elemente schon längere Zeit gestanden haben, vermieden werden.

Da gewisse Messungen eine Umkehrung der in den Scheiben *C, C* angehäuften Elektricitäten erfordern, so stehen die Pole der Volta'schen Säulen erst durch Vermittelung eines Commutators mit den Scheiben in Verbindung. Die drehbare Axe *gih* (Fig. 6), die außerhalb zum Aufstecken einer kleinen Curbel quadratisch geformt ist, und von *i* bis *g* aus einem mit Schellackfirnis überzogenen Glasstabe besteht, trägt in einiger Entfernung von einander die beiden Messingringe *k, k*. Jeder dieser Messingringe enthält eine kleine Schraube zum Festklemmen eines Zuleitungsdrahtes *l, l*, und außerdem zwei Federn, welche durch Anlegen an zwei Messingplatten, deren Verlängerungen nach außen Fig. 7 in *S, S* sichtbar sind, einen Commutator bilden. Die Zuleitung der Elektricität der Pole geschieht auf folgendem Wege. *RR* und *RR* (Fig. 7) sind isolirt in der hintern Wand des

Elektrometers mit Schellack befestigte Messingstäbchen; mit ihnen werden durch die Schrauben  $n, n$  die Poldrähte der Volta'schen Säule verbunden. Von den untern Enden dieser Stäbchen, welche nach dem Durchgange durch die hintere Wand nach innen noch hervorragen, gehen die schon erwähnten etwas spiralförmig gewundenen Drähte  $l, l$  nach den Messingringen  $k, k$ , und leiten dadurch die Elektrizität der Pole zu den jedes Mal anliegenden Federn des Commutators, von wo sie nach den Messingstücken  $S, S$  und dann durch hier eingeklemmte Drähte  $SE, SE$  nach den Messingstücken  $E, E$  und den Scheiben  $C, C$  geführt werden. Je nach der Lage des Commutators empfängt bald die rechte bald die linke Scheibe die positive oder negative Elektrizität.

An dem Elektrometer finden sich endlich noch zwei hebelartige Vorrichtungen  $TUV, TUV$ , um die Elektrizität des einen Poles der Säule nach dem Goldblättchen  $B$  zu führen. Der von  $e$  (in Fig. 6) aus nach rückwärts zu der auf seiner Seite gelegenen Schraube  $n$  (Fig. 7) gehende Draht leitet die negative Elektrizität zu dem zugehörigen Messingstäbchen  $R$ . Wird der rechte Hebelarm  $T$  niedergedrückt, und unter das an  $R$  befindliche Knöpfchen  $m$  gelegt, so berührt der obere federnde Theil  $V$  den kleinen Schirm  $X$  des Conductors  $A$ , und theilt so dem Goldblättchen die Elektrizität des negativen Poles der in ihrer Mitte abgeleiteten Volta'schen Säule mit. Löst man den Hebelarm wieder von dem Knöpfchen, so drückt die Feder  $W$  (Fig. 6) den Arm  $UV$  zurück, legt ihn gegen das (in der Figur nicht mitgezeichnete) metallische Gehäuse, womit das Instrument bedeckt wird, und entladet ihn. Auf gleiche Weise dient der Arm der andern Seite zur Leitung der positiven Elektrizität der Säule zum Goldblättchen. Die Drehpunkte der Hebel und die Befestigungspunkte der Federn sind bei  $U$  durch Schellack isolirt.

$Y$  ist ein in die Hülse  $p$  eingeschobenes und auf der Gabel  $bb$  ruhendes Mikroskop mit einem Ocularmikrometer, dessen Theilstriche zur Messung der Ausschläge des

Goldblättchens dienen. Das ganze Instrument wird mit einem blechnen Gehäuse bedeckt, in welchem sich die nöthigen Oeffnungen zum Durchlassen der hervorragenden Theile und zum Eintritte des Lichtes befinden.

Die Abhandlung enthält mehrere zur Prüfung eines solchen Instrumentes ausgeführte Versuchsreihen über die Ausschläge des Goldblättchens, wenn nur eine der Scheiben *C* mit dem einen Pole einer Volta'schen Säule in Verbindung steht, während die andere Scheibe und das Goldblättchen zur Erde abgeleitet sind, und die Entfernungen einer oder beider Scheiben vom Goldblättchen geändert werden, sowie für den Fall, wo das Goldblättchen allein mit dem Pole der Säule verbunden, dagegen beide Scheiben zur Erde abgeleitet und in verschiedenen Entfernungen aufgestellt sind; ich übergehe dieselben aber hier, und beschränke mich auf eine kurze Angabe derjenigen Resultate, welche erhalten werden, wenn beide Scheiben mit den Polen einer Säule in Verbindung stehen und dem Goldblättchen ebenfalls Electricität mitgetheilt wird.

Läßt sich die dem Goldblättchen zugeführte Electricität auf kurze Zeit constant erhalten und ist der Apparat hinreichend fest aufgestellt, so gewinnen die Messungen der dem Goldblättchen mitgetheilten Electricität an Genauigkeit, wenn nicht die einfachen Ausschläge, sondern durch Umlegen des Commutators die doppelten Werthe derselben gemessen werden; man ist bei diesem Verfahren von der Stellung des Goldblättchens im nicht elektrischen Zustande ganz unabhängig und hat noch den Vortheil, durch wiederholtes Umlegen des Commutators die Ablenkungen des Goldblättchens beliebig oft messen zu können.

Wenn die Intensität der dem Goldblättchen mitgetheilten Electricität bei constanter Spannung in den mit den Scheiben *CC* verbundenen Polen allmählich von Null aus wächst, so nehmen die Ausschläge des Goldblättchens anfangs sehr nahe proportional mit jener Intensität zu, später jedoch, wenn eine gewisse Gränze erreicht ist, wachsen sie merklich schneller als diese. Die Lage dieser Gränze

hängt von der Form der auf einander wirkenden Theile und von deren gegenseitiger Entfernung ab. Die in Folge der Abweichung von der Proportionalität an den einzelnen Messungen anzubringenden Correctionen erhält man einfach dadurch, daß man die Pole einer kleinen Volta'schen Säule mit dem Goldblättchen in Verbindung setzt, und die Anzahl der gleich starken Elemente derselben allmählich steigert; die elektrische Spannung in dem Goldblättchen wächst dann proportional mit der Anzahl der Elemente, so daß die Beobachtung der Ausschläge unmittelbar die gewünschte Correction liefert. Sehr vortheilhaft ist zu diesem Behufe allerdings eine constante Säule aus Daniell'schen Elementen; indess genügen auch kleine Elemente aus Kupfer, Zink und Wasser, wenn nur die aus ihnen gebildete Kette nicht geschlossen wird, auch nicht einmal durch Berührung beider Pole mit den Händen. Weil das Goldblättchen in Folge von Contactwirkungen stets eine geringe elektrische Spannung einer bestimmten Art besitzt, so ist es, um dieselbe auszuschneiden, zweckmäßig, beide Pole der kleinen Säule nach einander mit dem Goldblättchen zu verbinden, während der entgegengesetzte Pol zur Erde abgeleitet ist, und aus beiden Messungen das Mittel zu nehmen; alle Anordnungen müssen aber ohne Schließung der Kette geschehen.

Will man die Gleichheit der einzelnen Elemente nicht annehmen, so führt folgendes Verfahren zur strengen Bestimmung der Correctionen. Man misst die Intensitäten einer aus einer geraden Anzahl nahe gleich starker Elemente gebildeten Säule an ihren beiden Polen, und darauf die Intensitäten an beiden Polen beider Hälften der Säule; so lange noch Proportionalität der Ausschläge mit den Intensitäten stattfindet, muß das Mittel aus den Ausschlägen für die beiden halben Säulen gerade halb so groß seyn, als der bei der ganzen Säule beobachtete Ausschlag. Findet Letzteres nicht statt, so läßt sich aus den erhaltenen Werthen die an dem stärkeren Ausschlage anzubringende Correction ableiten.

Um die Empfindlichkeit des Elektrometers, d. h. die

Gröfse des Ausschlags bei gegebener elektrischer Spannung im Goldblättchen auf einen bestimmten Grad zu bringen, kann man erstens die Entfernung der Scheiben von dem Goldblättchen ändern. Dann muß aber die Relation bekannt seyn, nach welcher sich die Ausschläge mit jenen Entfernungen (das Goldblättchen stets in der Mitte der beiden Scheiben angenommen) ändern. Nach den von mir an zwei ähnlich construirten Elektrometern ausgeführten Versuchen änderten sich, wenn Scheiben und Goldblättchen mit denselben Elektrizitätsquellen in Verbindung blieben, die Ausschläge bei dem einen im umgekehrten Verhältnisse der 1,56 und bei dem andern der 1,72 Potenz der Entfernungen der Scheiben von dem Goldblättchen. Denselben Zweck kann man zweitens aber auch durch eine Aenderung der elektrischen Spannungen in den Scheiben, also durch eine gröfsere oder kleinere Zahl der Elemente der mit jenen Scheiben verbundenen Säule erreichen; die Gröfse der Ausschläge für gleiche elektrische Spannungen in dem Goldblättchen ändert sich in diesem Falle einfach proportional mit der elektrischen Spannung in den Scheiben, also bei Voraussetzung gleich starker Elemente, mit der Anzahl der zu einer Säule vereinigten.

Da die elektrischen Spannungen an den Polen der in ihrer Mitte zur Erde abgeleiteten Säule des Elektrometers wohl innerhalb kürzerer Zeiträume als constant betrachtet werden dürfen, diefs aber nicht mehr von längeren Intervallen gilt, so bedarf es noch eines Mittels, um die zu verschiedenen Zeiten bei verschiedenen Spannungen in den Polen und somit auch in den Scheiben *C, C* beobachteten Ausschläge des Goldblättchens unter einander vergleichbar zu machen, oder auf eine constante Spannung zurückzuführen. Dazu dienen speciell die beiden hebelartigen Vorrichtungen *TUV*. Wird der rechts in Fig. 6, Taf. II befindliche Arm *T* unter das Knöpfchen *m* gelegt, so wird wie oben schon erwähnt, die Elektrizität des negativen Poles der Säule aufer durch den Commutator zu einer der beiden Scheiben auch noch, und zwar unabhängig von der

Stellung des Commutators, zu dem Goldblättchen geleitet; ebenso führt das Niederdrücken des linken Armes *T* unter das auf seiner Seite befindliche Knöpfchen die Elektricität des positiven Poles zu dem Goldblättchen. Wird nun während zuerst die Elektricität des negativen und darauf des positiven Poles zum Goldblättchen geleitet ist, der Commutator umgelegt, so giebt, wie sich leicht zeigen läßt, die Quadratwurzel aus dem Mittel der beobachteten Ausschläge ein Maafs für die in den Polen der in ihrer Mitte abgeleiteten Säule vorhandenen elektrischen Spannungen. Gesetzt, es enthalte die Säule 12 gleiche Elemente, deren Mitte zur Erde abgeleitet ist, so empfängt bei beschriebnem Verfahren jede Scheibe und das Goldblättchen eine elektrische Spannung, wie sie dem einen Pole einer Säule aus 6 Elementen zukommt, deren anderer Pol zur Erde geleitet ist. Wird die Anzahl der Elemente dann auf 24 erhöht, so entspricht die elektrische Spannung in den Scheiben und in dem Goldblättchen einer an einem Pole abgeleiteten Säule von 12 Elementen; die Spannung ist daher gleichzeitig in den Scheiben und in dem Blättchen verdoppelt, woraus der vierfache Ausschlag als bei der halben Anzahl Elemente hervorgeht. Man sieht also, wie umgekehrt die Quadratwurzel aus den nach dem angegebenen Verfahren beobachteten Ausschlägen als Maafs für die elektrische Intensität der Pole der Säule oder der in den Scheiben angehäuften Elektricität dienen kann. Durch speciell mit 20 Daniell'schen Elementen, deren Anzahl nach und nach verringert wurde, angestellte Versuche habe ich mich übrigens auch noch experimentell von der Brauchbarkeit des erläuterten Verfahrens überzeugt.

Ein besonderes Kapitel der Abhandlung ist den Aenderungen gewidmet, welche in der elektrischen Spannung einer Säule mit den Aenderungen der Temperatur eintreten. Als eine kleine Säule aus Kupfer- und Zinkdrähten, die in zollhohe, reines Wasser enthaltende, Gläser eingesetzt waren, sehr bald nach dem Einsetzen erhitzt wurde, zeigte sie bei 44° R. eine elektrische Spannung von 3,78, die beim

Abkühlen bis auf  $29^{\circ}$  R. sich nur auf 3,71 verminderte. Als dagegen am andern Tage, bis wohin die Säule zusammengesetzt und unangerührt gestanden hatte, die Temperatur derselben bis  $73^{\circ}$  erhöht wurde, hatte sie die Spannung 6,23, die beim Sinken bis zu  $24^{\circ},9$  (nach 2 Stunden) sich auf 4,11, und beim Sinken bis zu  $15^{\circ},7$  (nach  $8\frac{1}{2}$  Stunde) auf 3,45 verringerte. Die elektrische Spannung ändert sich also bei einer kurz zuvor aus blanken Metallstücken und Wasser zusammengestellten Säule äußerst wenig, dagegen allerdings stärker, wenn die Elemente länger im Wasser gestanden haben, und an ihrer Oberfläche mit Oxyd überzogen sind. Doch ist die Aenderung durch Temperaturerhöhung nicht beträchtlich genug, um bei Messungen mit dem (Fig. 1 und 2, Taf. III) abgebildeten Elektrometer, während welcher es dem vollen Sonnenscheine ausgesetzt ist, störend einzuwirken. Als das genannte Elektrometer sehr bald nach dem Reinigen der kleinen Säule mit seinem Blechgehäuse bedeckt den Sonnenstrahlen ausgesetzt wurde, änderte sich in einer Stunde das Quadrat der elektrischen Spannungen in den Polen nur von 2,70 bis 2,81, also die Spannungen selbst nur im Verhältniß von 1,64 zu 1,67. Als ein anderes Mal dasselbe Instrument nach Verlauf von 9 Tagen nach der letzten Reinigung und Zusammensetzung der Säule  $1\frac{1}{2}$  Stunde lang der Sonne ausgesetzt war, stiegen die Quadrate der Spannungen von 4,22 bis 4,50, also die Spannungen selbst von 2,05 bis 2,12, also auch wie man nach den vorhergehenden Versuchen erwarten darf, etwas stärker als bei der neu gereinigten Säule. Indefs sind diese Aenderungen doch noch so gering, daß eine Wiederholung der Bestimmung der Spannung in den Polen der Säule nach jeder Viertel- oder selbst halben Stunde hinreicht, um die inzwischen beobachteten Werthe mit einander genau vergleichbar zu machen.

Viel bedeutender als bei nassen Säulen treten diese Aenderungen bei den trocknen Säulen ein, wenn solche benutzt werden, um den Scheiben C, C des Elektrometers Electricität mitzutheilen. Als das in Fig. 6 und 7, Taf. II ab-

gebildete Elektrometer mit einer trocknen in ein Holzkästchen eingeschlossenen, in ihrer Mitte zur Erde abgeleiteten, an den Polen aber gut mit Schellack isolirten Säule aus Gold- und Silberpapier von 140 Elementen, deren Durchmesser fast einen Zoll betrug, versehen und mit dem Blechgehäuse (unter welchem sich auch das Holzkästchen befand) bedeckt der Sonne ausgesetzt wurde, stieg als Quadrat der elektrischen Spannungen in den Polen der Säule in zwei Stunden von 10,7 bis 14,4 oder die Spannung von 3,27 bis 3,80. Trotz dieser stärkeren Aenderung in den elektrischen Spannungen an den Polen der Säule wird man doch in manchen Fällen nicht umhin können, anstatt der nassen Säule eine in ihrer Mitte abgeleitete oder zwei gleich grofse an dem einen Pole abgeleitete trockne Säulen anzuwenden; die angeführten Messungen zeigen aber die Nothwendigkeit in solchen Fällen dann in kürzeren Zwischenzeiten die Spannung in den Polen derselben behufs Reduction der beobachteten Ausschläge auf eine bestimmte Empfindlichkeit des Instruments zu ermitteln.

Schliesslich möge hier nochmals erwähnt seyn, dafs jedes Schliessen der Säule durchaus zu vermeiden ist, und also auch das Niederdrücken und Loslassen der Hebelarme *T* mittelst eines durch passende Oeffnungen im Gehäuse eingeführten isolirenden Stäbchens vollzogen werden mufs.

## II. Messung der atmosphärischen Elektricität.

Soll an einem Orte in einer gewissen Höhe über der Oberfläche des Bodens die atmosphärische Elektricität gemessen werden, so wird das zuvor beschriebene Elektrometer, in sein Blechgehäuse eingeschlossen, auf einem dieser Höhe entsprechenden Dreifusse aufgestellt, und der behufs des leichteren Transportes abgenommene Leiter oder Conductor *AA'* aufgeschraubt. Um die infolge der Vertheilungswirkung seitens der atmosphärischen Elektricität in dem unteren Ende des Goldblättchens erzeugte elektrische Spannung zu verstärken, sind noch kleine Cylinder von 100<sup>mm</sup> Länge und gleicher Dicke, wie der Conductor *AA'*, vorhan-



den, die sich auf den Conductor  $AA'$  aufschrauben lassen, so daß dessen Länge durch jeden neu hinzugefügten Conductor genau um  $100^{\text{mm}}$  wächst. Damit jedoch die Form des oberen Endes des Conductors nicht geändert wird, läßt sich der obere Theil des Conductors  $AA'$  abschrauben, und wird nach dem Aufsetzen der Verlängerungsstücke jedes Mal oben wieder aufgeschraubt. Die Länge des Conductors  $AA'$  konnte auf diese Weise um  $500^{\text{mm}}$  vergrößert werden.

Der Conductor  $AA'$  ging bei dem Fig. 6 und 7, Taf. II abgebildeten Elektrometer durch eine in der oberen Wand des blechernen Gehäuses, die etwas höher als der kleine Schirm  $X$  lag, befindliche Oeffnung hindurch, und gegen den Rand dieser Oeffnung legten sich die Enden der Hebel  $V, V$ , wenn sie durch die Federn  $W$  zurückgedrückt waren. Um nun den Conductor gegen die Vertheilungswirkung der atmosphärischen Elektricität zu schützen, wurde über denselben eine Blechhülle gesetzt, die auf der oberen Wand des Gehäuses ruhte, so daß der Conductor rings von Leitern umgeben war. Bei Conductoren von geringerer Länge als  $300^{\text{mm}}$ , bestanden diese übersetzten Hüllen aus blechernen Cylindern von einigen Zollen Weite, die an ihrem oberen Ende geschlossen waren. Bei größerer Länge, wo das Aufsetzen und Abheben solcher entsprechend langen und weiten Blechcylinder sehr unbequem geworden wäre, diente zu gleichem Zwecke ein der Länge nach aus zwei Hälften zusammengesetzter Kasten von mäfsig starkem Messingbleche. Die beiden Hälften desselben waren an den Außenseiten mit Handgriffen versehen, und die Ränder der einen Hälfte ließen sich zwischen die Ränder der andern einschieben, so daß nach dem Ineinanderfügen der Conductor ebenfalls ringsum von Leitern eingeschlossen war. Um den Conductor unelektrisch zu machen, wird die aufgesetzte Blechhülle, ohne sie merklich zu heben, etwas geneigt, bis sie an die Spitze des Conductors anstößt, wodurch letzterer alle etwa von aussen her ihm zugekommene Elektricität verliert.

Während der Conductor mit seiner Blechhülle bedeckt

ist, muß nach dem im vorgehenden Abschnitte angegebenen Verfahren die Stärke der elektrischen Spannung in den Polen der Säule bestimmt werden, um die folgenden Messungen mit andern, früher oder später angestellten vergleichbar zu machen; dauern die Messungen längere Zeit, so ist eine mehrmalige Wiederholung jener Bestimmung zweckmäfsig.

Zur Messung der atmosphärischen Elektrizität bedarf es jetzt nur noch des Abhebens der Blechhülle von dem nicht elektrischen Conductor (jedoch mit der Vorsicht, während des Abhebens selbst den Conductor mit der Blechhülle nicht zu berühren), und der Beobachtung des im Elektrometer entstehenden Ausschlags. Man verfährt am besten in folgender Weise. Da das Elektrometer auf dem Dreifusse selten so fest und sicher stehen wird, dafs nicht das Abheben der Blechhülle, namentlich des schwereren parallel-epipedischen Kastens, eine geringe Aenderung in dem Stande des Goldblättchens hervorbringen könnte, so hebt man die Blechhülle ein wenig (1 bis 2 Linien) in die Höhe, so dafs sie nirgends das Gehäuse des Elektrometers mehr berührt, aber doch den Conductor noch vollständig einhüllt, und liest erst jetzt den Stand des Goldblättchens ab. Darauf nimmt man die Blechhülle ganz hinweg, senkt sie möglichst tief zur Erde nieder und beobachtet den Stand des Goldblättchens von Neuem; die ganze eingetretene Aenderung in der Lage des Goldblättchens ist eine Wirkung der atmosphärischen Elektrizität und kann als Maafs für dieselbe dienen. Durch Ueberdecken und Abheben der Blechhülle läfst sich dieselbe wiederholt und in sehr kurzen Zeitintervallen messen.

Bei den Beobachtungen der atmosphärischen Elektrizität bediene ich mich des Commutators für gewöhnlich nicht, weil eine Vergröfserung der Ausschläge, falls sie nöthig seyn sollte, leicht durch angemessene Verlängerung des Conductors erreicht werden kann, und der Gebrauch des Commutators die Schnelligkeit der aufeinander folgenden Messungen beeinträchtigen würde.

Will man die mit verschiedenen langen Conductoren an-

gestellten Messungen mit einander vergleichen, so erhält man den Reductionsfactor, indem man mit zwei ungefähr 20 Schritte von einander entfernten Elektrometern gleichzeitige Messungen ausführt (die Ablesungen des Standes des Goldblättchens nach dem Abheben der Blechhülle müssen genau in demselben Augenblicke auf ein gegebenes Zeichen erfolgen), dabei den Conductor des einen völlig ungeändert läßt, dem Conductor des andern aber nach und nach verschiedene Längen hinzufügt. Mit einem einzigen Elektrometer, dessen Conductor bald länger bald kürzer gemacht wird, läßt sich dieser Reductionsfactor wegen Aenderung der Stärke der atmosphärischen Elektricität nur an vollkommen wolkenfreien Tagen und gegen Störungen geschützten Orten durch mehrfache Wiederholungen mit genügender Genauigkeit erhalten.

Da jeder etwas hohe in der Nähe des Elektrometers befindliche Gegenstand die Vertheilungswirkung der atmosphärischen Elektricität auf den von seiner Hülle befreiten Conductor ändert, so wird auch der Kopf des Beobachters nicht ohne Einfluß seyn; sollen daher die Beobachtungen vergleichbar seyn, so muß der Kopf stets genau in dieselbe Stellung gebracht, und die Kopfbedeckung so niedrig als möglich, am besten ganz anschließend gewählt werden, um jenen Einfluß möglichst zu schwächen; befestigt man übrigens an dem Gehäuse des Elektrometers ein nach vorwärts gerichtetes angemessen geformtes Blech, das über den Kopf des Beobachters hinweggeht, so läßt sich der Conductor gegen die Einwirkung des Kopfes völlig schützen.

Als an dem Nachmittage eines ziemlich heiteren Septembertages das Elektrometer im freien Felde zwischen Leipzig und dem nahen Dorfe Schönefeld aufgestellt war, erhielt ich, als der eine Pol der Säule mit dem Goldblättchen verbunden wurde, durch Umlegen des Commutators den Ausschlag 10,0; der andere Pol gab 9,75. Das Mittel aus beiden ist 9,87, und die Quadratwurzel aus dieser Zahl 3,14 kann als Maass für die damals stattgehabte Empfindlichkeit des Instrumentes betrachtet werden.

Der Conductor  $AA'$  war um  $100^{\text{mm}}$  verlängert; durch

Aufsetzen und Abheben der Blechhülle erhielt ich im Laufe einer Viertelstunde Ausschläge, deren Gröfse sich von 8 bis 15 Scalentheilen änderte. Es erübrigt nun noch die Reduction dieser Beobachtungen auf absolutes Maafs. Wir wollen, um von einem bestimmten Falle auszugehen, annehmen, es soll die Einwirkung der atmosphärischen Elektricität für denjenigen Zeitpunkt, wo der Ausschlag des Goldblättchens gerade 12 Scalentheile betrug, nach absolutem Maafse gemessen werden.

### III. Reduction der beobachteten Intensitäten auf absolutes Maafs.

Zur Reduction der beobachteten Intensitäten auf absolutes Maafs bedürfen wir zunächst der Festsetzung einer Einheit für die Elektricitätsmenge und die Dicke der elektrischen Schicht, so wie der Kenntniß der Vertheilung der Elektricität auf der Oberfläche von Kugeln, welche von Drähten oder cylindrischen Stäben getragen werden.

#### 1. Einheit für die Elektricitätsmenge und die Dicke der elektrischen Schicht.

Die in der Mechanik bisher gebrauchten Einheiten sind die Einheit des Raumes, der Zeit und der Masse; mit ihnen sollen also jetzt auch die elektrischen Kräfte gemessen werden.

Die Einwirkung, welche zwei elektrische Kugeln auf einander ausüben, kann betrachtet werden als eine bewegendende Kraft, also als das Product aus einer beschleunigenden Kraft in eine gegebene Masse. Daher wird zuerst die Festsetzung einer Einheit der beschleunigenden Kraft und der Masse erfordert.

Die Einheiten der Länge, Masse und Zeit seyen der Reihe nach das Millimeter, das Milligramm und die Sekunde.

Die Einheit der beschleunigenden Kraft sey diejenige, welche in der Zeiteinheit in der Geschwindigkeit des in der Richtung der Kraft sich bewegenden Körpers eine Aenderung um die Längeneinheit erzeugt.

Die Einheit einer positiven oder negativen Elektricitätsmenge sey diejenige, welche in einem Punkte concentrirt gedacht in ihrer Abstofsung (oder respective Anziehung) auf eine gleiche positive oder negative Masse (diese ebenfalls in einem Punkte, der von dem ersten um die Einheit der Entfernung absteht, concentrirt gedacht), gleichkommt der Wirkung der Einheit der beschleunigenden Kraft auf die Einheit der Masse.

Als Einheit für die Dicke einer elektrischen Schicht werde diejenige Dicke angenommen, welche entsteht, wenn die Einheit der Elektricitätsmenge über die Oberfläche einer Kugel, deren Halbmesser gleich der Einheit ist, gleichmäfsig d. h. überall in gleicher Dicke ausgebreitet wird. Eine Kugel vom Halbmesser  $r$ , auf welcher eine elektrische Schicht von der überall gleichen Dicke  $y$  ausgebreitet ist, enthält dann die Elektricitätsmenge  $yr^2$ ; und die auf einem Elemente  $d\omega$  bei der Dicke  $y$  vorhandene Elektricitätsmenge beträgt  $\frac{y}{4\pi} d\omega$ .

## 2. Vertheilung der Elektricität auf Kugeln und unendlichen Ebenen.

Die Vertheilung der Elektricität auf einer aus leitender Substanz gebildeten Kugel durch die Annäherung einer aus einem Nichtleiter geformten und auf ihrer ganzen Oberfläche mit einer gleichförmigen Schicht von Elektricität (die folglich als im Mittelpunkte concentrirt betrachtet werden kann) bedeckten Kugel läfst sich sehr einfach auf die Weise berechnen, dafs man (es möge der Kürze wegen der Ausdruck verstattet seyn) zunächst die elektrische Bestrahlung sucht, welche die in dem Mittelpunkte der isolirenden Kugel concentrirt gedachte Elektricitätsmenge auf die Oberfläche der leitenden Kugel ausübt, wobei je nach dem Ein- oder Austritte der elektrischen Strahlen das negative oder positive Zeichen zu nehmen ist. Von allen Punkten der auf diese Weise durch die Bestrahlung elektrisirten Kugel läfst man abermals die ganze Oberfläche dieser Kugel bestrahlen; die durch diese neue Bestrahlung erzeugte elek-

trische Schicht wirkt wiederum auf alle Punkte der Kugel u. s. f. Die Rechnungen sind mit den für die Anziehung gewöhnlich gebrauchten Formen sehr leicht auszuführen. Es mögen  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  u. s. w. die bekannten in der Entwicklung von  $(1 - 2\mu z + z^2)^{-\frac{1}{2}}$  vorkommenden Coefficienten der Potenzen von  $z$ , also:

$$T_1 = \mu, \quad T_2 = \frac{3\mu^2 - 1}{2}, \quad T_3 = \frac{5\mu^3 - 3\mu}{2}, \quad \text{u. s. w.}$$

bedeuten.

Die isolirende Kugel habe den Halbmesser  $\rho$  und eine elektrische Schicht von der constanten Dicke  $\eta$ ; die leitende aber den Halbmesser  $r$ ; die Entfernung der Mittelpunkte beider Kugeln sey  $c$ , und es werde  $\frac{r}{c} = z$  gesetzt. Dann ergibt sich für einen Punkt der leitenden Kugel, dessen zugehöriger Radius mit der Verbindungslinie der beiden Mittelpunkte den Winkel  $\vartheta$  bildet, die Dicke  $y$  der daselbst infolge der unmittelbaren Bestrahlung seitens der auf der isolirenden Kugel angehäuften und als positiv angenommenen Elektricitätsmenge  $\eta\rho^2$  entstehenden Schicht, wenn  $\cos \vartheta = \mu$  gesetzt wird:

$$y = -\frac{\eta\rho^2}{c^3} \frac{\mu - z}{(1 - 2\mu z + z^2)^{\frac{3}{2}}}$$

oder

$$y = -\frac{\eta\rho^2}{c^3} (1 T_1 + 2z T_2 + 3z^2 T_3 + 4z^3 T_4 + \dots).$$

Die infolge der in der Dicke  $y$  erzeugten elektrischen Schicht eintretende neue Bestrahlung giebt eine elektrische Schicht, deren Dicke

$$y' = -\frac{\eta\rho^2}{c^3} \left( 1 \cdot \frac{2}{3} T_1 + 2 \cdot \frac{3}{5} z T_2 + 3 \cdot \frac{4}{7} z^2 T_3 + \dots \right).$$

Die Dicke  $y''$  der durch die eben genannte Schicht hervorgerufenen Elektricität ist:

$$y'' = -\frac{\eta\rho^2}{c^3} \left[ 1 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^2 T_1 + 2 \cdot \left(\frac{3}{5}\right)^2 z T_2 + 3 \cdot \left(\frac{4}{7}\right)^2 z^2 T_3 + \dots \right].$$

Die Dicke der nächsten Schicht  $y'''$  wird:

$$y''' = -\frac{\eta \varrho^2}{c^2} \left[ 1 \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^3 T_1 + 2 \cdot \left(\frac{3}{5}\right)^3 z T_2 + 3 \cdot \left(\frac{4}{7}\right)^3 z^2 T_3 + \dots \right]$$

etc.

Die Gesamtdicke aller dieser einzelnen Schichten  $Y = y + y' + y'' + y''' + \text{etc.} \dots$  wird dann;

$$Y = -\frac{\eta \varrho^2}{c^2} (3 T_1 + 5 z T_2 + 7 z^2 T_3 + 9 z^3 T_4 + \dots) \\ = -\frac{\eta \varrho^2}{c^2 z} \left( \frac{1 - z^2}{(1 - 2\mu z + z^2)^{\frac{3}{2}}} - 1 \right),$$

oder wenn,  $\frac{\varrho}{c} = \zeta$  und  $\frac{1}{z} \left( \frac{1 - z^2}{(1 - 2\mu z + z^2)^{\frac{3}{2}}} - 1 \right) = \psi z$  gesetzt wird:

$$Y = -\mu \zeta^2 \psi z.$$

Dasselbe Resultat kann man auch aus dem bekannten Principe herleiten, dafs die Wirkung der auf der isolirenden Kugel angehäuften Elektricitätsmenge  $\eta \varrho^2$  und der auf der Oberfläche der leitenden Kugel erregten Elektricität auf jeden Punkt im Innern der letzteren Kugel gleich 0, oder die Summe der Potentiale dieser beiden Elektricitätsmengen auf jeden Punkt im Innern der leitenden Kugel eine constante Gröfse seyn mufs. Es sey  $v$  das Potential der auf der isolirenden Kugel angehäuften Elektricitätsmenge  $\eta \varrho^2$  auf einen Punkt im Innern der leitenden Kugel, und  $V'$  das Potential der auf der leitenden Kugel erregten Elektricität auf denselben Punkt in ihrem Innern, so mufs

$$v + V' = h$$

seyn, wo  $h$  eine constante Gröfse bedeutet. Nun läfst sich  $v$  unmittelbar berechnen, und für  $V'$  ist die Form gegeben. Bedeuten nämlich  $r'$ ,  $\vartheta'$ ,  $\psi'$  die Coordinaten des Punktes, auf welchen sich das Potential bezieht, so ist:

$$V' = r P_0 + r' P_1 + \frac{r'^2}{r} P_2 + \frac{r'^3}{r^2} P_3 + \dots$$

Die Werthe der Coëfficienten  $P_n$  lassen sich aus der obigen Gleichung  $v + V' = h$  leicht mittelst der Methode der unbestimmten Coëfficienten bestimmen, wenn man zunächst

den Punkt, auf welchen sich das Potential bezieht, auf die Verbindungslinie der Mittelpunkte beider Kugeln legt, und dann in bekannter Weise zu den allgemeinen Coëfficienten übergeht. Es wird:

$$P_0 = 0; P_1 = \eta \zeta^2 T_1; P_2 = \eta \zeta^2 z T_2; P_3 = \eta \zeta^2 z^2 T_3 \text{ etc.}$$

Aus dem Satze, daß sich die Werthe des ersten Differentialquotienten des Potentials, genommen in Bezug auf die Verbindungslinie des Punktes mit dem Mittelpunkte der Kugel beim Durchgange durch die Kugelfläche um die Dicke der in diesem Punkte angehäuften elektrischen Schicht ändern, erhält man diese Dicke:

$$Y = -(3P_1 + 5P_2 + 7P_3 + \text{etc.}),$$

also nach dem Einsetzen der vorhergehenden Werthe für  $P_n$  denselben Ausdruck wie früher.

Nach dem so eben erläuterten Verfahren läßt sich auch successive die elektrische Vertheilung auf zwei isolirten einander genäherten leitenden Kugeln, die beide oder nur eine schon vor der Annäherung elektrisch gewesen sind, berechnen, wie dies auch schon in ähnlicher Weise von Murphy in seinen *Elementary principles of the theories of Electricity, heat and molecular actions* (Cambridge 1833) ausgeführt worden ist. Die Kugel A besitze den Halbmesser  $\rho$  und eine ursprüngliche elektrische Schicht von der Dicke  $\eta$ , die Kugel B den Halbmesser  $r$  und eine ursprüngliche elektrische Schicht von der Dicke  $y$ . Man denke sich die genannten elektrischen Schichten auf den Kugeln unveränderlich befestigt und bestimme nach dem Vorhergehenden die Vertheilung, welche jede Kugel auf die andere ausübt. Man findet dann, wenn  $c$  die Entfernung der beiden Mittelpunkte bedeutet,  $\frac{r}{c} = z$  und  $\frac{\rho}{c} = \zeta$  gesetzt wird, und  $\psi$  die weiter oben abgegebenen Function bezeichnet die Dicke der auf A entstandenen Schicht

$$\eta' = -y z^2 \psi \zeta,$$

und die Dicke der auf B entstandenen Schicht

$$y' = -\eta \zeta^2 \psi z.$$



Man nehme nun diese letzteren elektrischen Schichten als allein auf den Kugeln vorhanden, und als unveränderlich an, und suche die dadurch erregten neuen Vertheilungen, so wird die Dicke der auf  $A$  entstandenen Schicht

$$\eta'' = +\eta \zeta^2 z \left( \frac{1}{(1-z^2)^2} \psi \frac{\zeta}{1-\zeta^2} - \psi \zeta \right),$$

und die Dicke der auf  $B$  entstandenen Schicht

$$y'' = +y z^2 \zeta \left( \frac{1}{(1-\zeta^2)^2} \psi \frac{z}{1-\zeta^2} - \psi z \right).$$

Man bestimme sodann auf gleiche Weise die durch die eben genannten Schichten hervorgerufene Vertheilung, und erhält die Dicke der auf  $A$  entstandenen Schicht

$$\eta''' = -y z^2 \zeta z \left[ \frac{1}{1-\zeta^2} \left\{ \frac{1}{(1-\frac{z^2}{1-\zeta^2})^2} \psi \frac{\zeta}{1-\frac{z^2}{1-\zeta^2}} - \psi \zeta \right\} - \left( \frac{1}{(1-z^2)^2} \psi \frac{\zeta}{1-z^2} - \psi \zeta \right) \right],$$

und die Dicke der auf  $B$  entstandenen Schicht

$$y''' = -\eta \zeta^2 z \zeta \left[ \frac{1}{1-z^2} \left\{ \frac{1}{(1-\frac{\zeta^2}{1-z^2})^2} \psi \frac{z}{1-\frac{\zeta^2}{1-z^2}} - \psi z \right\} - \left( \frac{1}{(1-\zeta^2)^2} \psi \frac{z}{1-\zeta^2} - \psi z \right) \right]$$

u. s. w.

Die Summe aller  $\eta^{(n)}$  giebt die Vertheilung auf der Kugel  $A$ , die Summe aller  $y^{(n)}$  die Vertheilung auf der Kugel  $B$ .

Es ist leicht die vorstehenden Ausdrücke für den Fall umzuformen, wo die eine Kugel sich in eine unbegrenzte Ebene verwandelt.

Die Kugel  $A$  vom Halbmesser  $\varrho$  bestehe zunächst aus einem Nichtleiter und besitze eine elektrische Schicht von der Dicke  $\eta$ ; eine unendliche Ebene aus leitender Substanz werde ihr genähert, so daß das vom Mittelpunkte der Kugel auf die Ebene gefällte Perpendikel die Länge  $R$  hat. Der Abstand eines Punktes in der Ebene von dem Fußpunkte dieses Perpendikels werde mit  $\lambda$  bezeichnet, so ist

die Dicke der durch Vertheilung erregten Schicht in diesem Punkte:

$$y = -\eta \varrho^2 \frac{2R}{(R^2 + \lambda^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Nimmt man jetzt die Kugel  $A$  leitend und bestimmt die Rückwirkung der in der unendlichen Ebene erregten Elektricität auf die Kugel, so findet man die Dicke der hiedurch auf der Kugel erregten elektrischen Schicht, wenn man

$$\frac{\varrho}{2R} = Z \text{ setzt;}$$

$$\eta' = \frac{\eta \varrho^2}{(2R)^3} \frac{1}{Z} \left( \frac{1 - Z^2}{(1 - 2\mu Z + Z^2)^{\frac{3}{2}}} - 1 \right) = \eta Z^2 \cdot \psi Z,$$

d. h. dieselbe Vertheilung, wie sie eine zweite in dem doppelten Abstände  $R$  aufgestellte, der  $A$  gleiche und gleich stark, aber entgegengesetzt elektrisirte Kugel auf die Kugel  $A$  ausüben würde. Man kann sagen, es spiegelt sich die elektrische Kugel  $A$  in der unendlichen Ebene gleichsam ab.

Wird ein unendlich dünner einerseits begränzter, andererseits bis ins Unendliche fortlaufender gerader Cylinder, auf dessen Oberfläche eine elektrische Schicht in überall gleicher Dicke unveränderlich befestigt ist, einer Kugel  $B$  vom Halbmesser  $r$  in der Weise genähert, daß die Verlängerung seiner Axe durch den Mittelpunkt dieser Kugel geht, so erhält man als Ausdruck für die Vertheilung auf einem Punkte der Kugel, der um den Winkel  $\vartheta$  von dem nach dem Cylinder hin gerichteten Radius absteht, wenn der Cylinder auf seiner Oberfläche in der Längeneinheit die Elektricitätsmenge  $e$  enthält, und das begränzte Ende desselben dem Mittelpunkte der Kugel bis auf den Abstand  $\gamma$  genähert ist:

$$-\frac{e}{\gamma} \left[ 2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - 2\mu \zeta + \zeta^2}} - 1 \right) + \log. \text{ nat. } \frac{2}{1 - \mu \zeta + \sqrt{1 - 2\mu \zeta + \zeta^2}} \right],$$

wo  $\frac{r}{\gamma} = \zeta$  und  $\cos \vartheta = \mu$  gesetzt worden ist.

Zur Bestimmung der absoluten Werthe bedarf es, wie

sich später zeigen wird, der Kenntniß der elektrischen Vertheilungen auf leitenden Kugeln, welche von leitenden mehr oder weniger dicken Cylindern getragen werden. Dieselben lassen sich bis jetzt durch die mathematische Analyse allein nicht finden, sondern erfordern die Beihülfe von experimentellen Messungen.

3 Bestimmung der elektrischen Vertheilung auf der Oberfläche metallischer, von Stäben oder Drähten getragenen Kugeln.

Die Vertheilung der Elektrizität auf der Oberfläche von Leitern wird durch die Nähe anderer Leiter mannigfach abgeändert; die Abhandlung enthält genaue Bestimmungen dieser Aenderung für verschiedene Fälle, wo metallische Kugeln oder Ebenen zwei elektrischen Kugeln von 117,91<sup>mm</sup> und 20,12<sup>mm</sup> Durchmesser genähert wurden.

Die experimentelle Ermittlung der Dicken der elektrischen Schicht auf der Kugel von 117,91<sup>mm</sup> Durchmesser, die von einer 38,12<sup>mm</sup> im Durchmesser haltenden cylindrischen Röhre von bedeutender Länge getragen wurde, geschah mittelst des sogenannten Probekügelchens, das durch Schellack wohl isolirt erst an die elektrische Kugel angelegt und dann einer auf dem Conductor AA' meines Elektrometers befestigten kleinen Kugel bis zur Berührung genähert wurde; der Ausschlag des Goldblättchens in diesem Instrumente giebt ein relatives Maafs für die Dicke der elektrischen Schicht. Den rückwirkenden vertheilenden Einfluß des Körpers des Experimentators auf die elektrische Kugel beim Anlegen des Probekügelchens lehrt die Abhandlung gewissermaassen durch die Verdoppelung desselben finden und in Abzug bringen.

Die Vertheilung auf der genannten Kugel liefs sich sehr nahe durch die Formel

$$y = 1,1574 - 0,1804 \frac{1}{t} + 0,0760 \log t (t+1)$$

ausdrücken, wo  $t$  den Sinus des halben Winkels bezeichnet, welchen der nach dem Punkte, für welchen die Dicke der elektrischen Schicht  $y$  gesucht wird, gezogene Radius mit

der Axe des Cylinders macht. Für  $t = 1$ , d. h. für den Punkt der Kugelfläche, welcher auf der von der Röhre abgewandten Seite in der Verlängerung der Axe liegt, ist, wie man leicht findet,  $y = 1$  gesetzt.

Die mittelst desselben Probekügelchens gemessenen Dicken auf der an der Kugel befestigten Röhre von 38,12<sup>mm</sup> Durchmesser ließen sich durch die Formel

$$z = \frac{0,859 x}{x + 0,1780}$$

darstellen, wo  $x$  die Entfernung des betreffenden Punktes von dem die Kugel berührenden Ende der Röhre (den Halbmesser der Kugel  $= 1$  gesetzt) bezeichnet.

Ein besonderer Abschnitt der Abhandlung beschäftigt sich mit der Anwendung des Probescheibchens und Probekügelchens zur Messung elektrischer Dicken, und führt durch Thatsachen den Beweis, daß die von den genannten Scheibchen oder Kügelchen aufgenommenen Elektrizitätsmengen den Dicken der elektrischen Schicht an den berührten Stellen nicht proportional sind, wenn letztere nicht dieselbe Gestalt haben.

Im vorhergehenden Falle sind also die auf der Oberfläche der Röhre und der Kugel mittelst eines und desselben Probekügelchens erhaltenen Werthe nicht miteinander vergleichbar; die Constante 0,859 bedarf einer Correction. Dieselbe wurde hier durch die Bedingung erhalten, daß die elektrischen Wirkungen der Kugel und der Röhre auf den Punkt der Kugeloberfläche, für welchen  $t = 0$  ist, sich gegenseitig aufheben müssen. Dadurch ergab sich

$$z = \frac{0,845 \cdot x}{x + 0,1780}.$$

Hing die Kugel von 117,91<sup>mm</sup> Durchmesser an einem Drahte von 0,125<sup>mm</sup> Durchmesser, so liefs sich die Vertheilung auf derselben von  $t = 0,2173$  bis  $t = 1$  durch die Formel

$$y = 0,9847 - 0,02093 \frac{1}{t} + 0,1202 \log t (t + 1)$$

und von  $t = 0,00054$  bis  $t = 0,2173$  durch die Formel

$y = 0,9382 - 0,0001452 \frac{1}{t} + 0,2054 \log t(t+1)$   
ausdrücken.

Da die experimentelle Messung auf dem dünnen Drahte mittelst des Probekügelchens nicht ausführbar war, so wurde für die Dicke der auf seiner Oberfläche verbreiteten Schicht die Form

$$z = \frac{ax}{a+x}$$

angenommen, wo  $x$  wieder die Entfernung von der Oberfläche der Kugel (den Halbmesser derselben  $= 1$  gesetzt) bezeichnet. Die beiden Constanten  $a$  und  $\alpha$  wurden auf die Weise bestimmt, daß die elektrischen Wirkungen der Kugel und des Drahtes auf den Punkt der Kugeloberfläche, für welchen  $t = 0$ , und auf einen zweiten von diesem um die Länge des Halbmessers abstehenden in der Axe des Drahtes gelegenen Punkt, gleich Null seyn müssen; woraus sich ergab

$$z = \frac{104,3 x}{0,7965 + x}$$

#### 4. Elektrische Maafbestimmungen nach absolutem Maafse mittelst der Drehwaage.

Die von mir zu dem angegebenen Zwecke angewandten Drehwaagen hatten eine von der bisher gebräuchlichen verschiedene Einrichtung. Ein messingener cylindrischer Waagebalken, der an seinen Enden mit Kugeln versehen war, hing an einem unter der Decke des Zimmers isolirt befestigten Stahldrahte. Einer jeden Endkugel des Balkens stand in Linien, welche auf der Richtung des Balkens in seiner Ruhelage senkrecht waren, und durch die Mittelpunkte der Endkugeln gingen, jederseits eine Kugel von gleichem Durchmesser gegenüber, die von einem cylindrischen messingenen Stabe von gleichem Durchmesser mit dem Waagebalken getragen wurde. Die Axen je zweier dieser horizontalen Stäbe lagen genau in den zuvor angegebenen Linien. Von diesen vier Kugeln erhielten zwei diagonal gegenüberstehende die eine, und die beiden andern die entgegengesetzte Elek-

tricität; wurde auch dem Balken nebst seinen Kugeln durch das Ende des Aufhängedrahtes Elektrizität mitgetheilt, so erfolgte eine Ablenkung desselben in der einen oder andern Richtung, je nach der Art der ihm zugeführten Elektrizität. Die Ablenkung verwandelte sich in die entgegengesetzte, wenn die Art der Elektrizität entweder im Balken oder in den feststehenden Kugeln mittelst eines Commutators umgekehrt wurde. Die Stellung des Balkens wurde mittelst eines an ihm angebrachten Spiegels auf bekannte Weise durch Fernrohr und Scale bestimmt.

Als Elektrizitätsquelle diente, ebenso wie früher, eine Volta'sche Säule aus kleinen Zinkkupferelementen, die in gewöhnlichem Brunnenwasser standen; die Mitte derselben wurde zur Erde abgeleitet, während jeder der beiden Pole mit zwei feststehenden Kugeln und der eine Pol außerdem noch mit dem Waagebalken verbunden war. Die Ablenkungen des Balkens wachsen, wie man leicht sieht, proportional mit dem Quadrate der elektrischen Spannungen in den Polen.

Eine Drehwaage, bei welcher die Mittelpunkte der beiden Kugeln ihres Balkens um 138,92<sup>mm</sup> von einander abstanden, zeigte sich für nur relative Messungen äußerst bequem und brauchbar, konnte aber nicht zur Berechnung absoluter Werthe benutzt werden, weil sich die vertheilten Einflüsse der Kugeln und Stäbe auf einander, sowie die Rückwirkung des hölzernen, inwendig überall mit Stanniol ausgeklebten Gehäuses nicht mit der nöthigen Genauigkeit ermitteln ließen. Um ihre Ausschläge auf absolute Maasse zu reduciren, bedurfte es der Vergleichung mit einer andern, in viel größern Dimensionen gebauten Drehwaage.

Diese größere Drehwaage ward in einem dunklen, gut verschlossenen Raume von mehr als 5 Meter Länge, über 3 Meter Breite und fast 4,7 Meter Höhe aufgestellt. Der Waagebalken, der an einem von der Decke herabkommenen Drahte hing, war 1582,65<sup>mm</sup> lang, und 6,5<sup>mm</sup> dick (im mittleren Theile massiv, in dem äußern hohl); an seinen Enden befanden sich hohle Kugeln von 20,12<sup>mm</sup> Durchmesser.

Eben diesen Durchmesser hatten die seitlichen Kugeln, deren cylindrische Stäbe (einerseits 985<sup>mm</sup> und andererseits 1100<sup>mm</sup> lang und sämmtlich 6,5<sup>mm</sup> dick) an den Wänden befestigt waren. Der Abstand der Mittelpunkte je zweier Kugeln zur Seite einer Kugel des Balkens belief sich auf 900,88<sup>mm</sup>. Die Zuleitungsdrähte waren so geführt, daß sie auf den Balken entweder gar keine drehende Wirkung ausüben konnten, oder sich in ihrem Einflusse genau aufhoben.

Das Drehungsmoment für diese große Drehwaage, d. h. die Kraft, welche bei einer Wirkung auf den Hebelarm = 1<sup>mm</sup> erfordert wurde, um den Draht um einen dem Halbmesser gleichen Bogen zu drehen, ergab sich zu 66049000, oder anders ausgedrückt, es war der Druck von 6731,6 Milligrammen auf denselben Hebelarm nöthig, um den Draht um den genannten Bogen zu drehen. 23,17 Scalentheile Ablenkung an der großen Drehwaage entsprachen 225,6 Scalentheilen an der kleinen, wodurch sich alle Messungen mittelst der letztern auf Ablenkungen der erstern reduciren ließen. Der Abstand der Scale vom Spiegel betrug bei der großen Drehwaage 5322 Meter, wonach man die abgelesenen Scalentheile in Bogenwerthe verwandeln und mittelst des bekannten Drehungsmomentes die Größe der eingewirkt habenden Kräfte in absolutem Maasse berechnen konnte.

Da die Durchmesser der Kugeln und cylindrischen Stäbe der großen Drehwaage genau dasselbe Verhältniß hatten, wie bei der Kugel und Röhre, auf welchen oben die Messungen mittelst der Probekügelchens ausgeführt wurden, so läßt sich die Dicke der elektrischen Schicht auf einer Kugel der Drehwaage durch die Formel

$$y = 1,1564 - 0,1804 \frac{1}{t} + 0,0760 \log t (t + 1)$$

und auf der Röhre durch

$$z = \frac{0,845 \cdot x}{x + 0,1780 \varrho}$$

ausdrücken, wo  $\varrho$  den Halbmesser der Röhre bedeutet und die Entfernung  $x$  in Millimetern gemessen wird.

Man kann nun, wenn man die Dicke der elektrischen Schicht auf dem vordersten Punkte der Kugeln  $= 1$  setzt, die Wirkung der feststehenden Kugeln auf beide Kugeln und Arme des Balkens, sowie der seitlichen Stäbe ebenfalls auf beide Kugeln und Arme des Balkens berechnen und erhält im vorliegenden Falle, nach Hinzufügung einer kleinen Correction, welche durch die Vertheilungswirkung einer feststehenden Kugel und ihres Stabes auf die gegenüberstehende feste Kugel und deren Stab nöthig wird, das Drehungsmoment  $= 3340$ .

Als bei einem Versuche die Pole einer Säule von 782 Zinkkupferelementen, deren Mitte zur Erde abgeleitet war, mit den festen und beweglichen Theilen der Drehwaage in der oben angegebenen Weise verbunden wurden, entstand eine Ablenkung, welche  $0,0624^\circ$  oder  $0,001089$  des dem Radius gleichen Bogens betrug. Einer solchen Drehung entspricht aber ein Drehungsmoment von 71931. War die Dicke der elektrischen Schicht auf dem vordersten Punkte einer Kugel  $= 1$ , so ergab sich das Drehungsmoment 3340; ist diese Dicke  $x$ , so wird das dadurch erzeugte Drehungsmoment  $3340x^2$ . Folglich erhält man die Dicke der elektrischen Schicht auf dem vordersten Punkte einer Kugel der Drehwaage, als sie mit der Säule von 782 Elementen in Verbindung stand, aus der Gleichung

$$71931 = 3340 x^2;$$

also  $x = 4,641$ .

5. Bestimmung der Vertheilungswirkung, welche eine gegebene Elektrizitätsmenge aus einer bestimmten Entfernung auf einen Conductor ausübt.

Mit dem einen Pole der kurz zuvor genannten Säule aus 782 Elementen, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet war, wurde die Kugel von  $117,91^{\text{mm}}$  Durchmesser leitend verbunden, die an einem Drahte von  $0,125^{\text{mm}}$  Durchmesser von der Decke eines Zimmers herabhing; unter dieser Kugel stand das Eingangs beschriebene Elektrometer mit verschiedenen langen auf  $AA'$  aufgeschraubten Conduc-



toren, so daß letztere genau in der Verlängerung des Drahtes lagen. Zu dieser Zeit war durch Messungen mittelst der kleinen Drehwaage ausgemittelt, daß jede Hälfte der Säule dem vordersten Punkte der Kugeln an der großen Drehwaage im Mittel eine elektrische Schicht von der Dicke 4,497 ertheilt haben würde.

Aus zuvor angestellten Messungen mittelst eines Probekügelchens von 3,47<sup>mm</sup> Durchmesser war gefunden worden, daß nach Anbringung der nöthigen Correctionen wegen der Nähe des Körpers des Beobachters und der verschiedenen Krümmungen der Kugeln von 117,91<sup>mm</sup> und 20,12<sup>mm</sup> Durchmesser <sup>1)</sup> die Dicke der elektrischen Schicht auf dem vordersten Punkte einer Kugel der großen Drehwaage zu der Dicke auf dem untersten Punkte der an dem Drahte hängenden großen Kugel sich wie 1 : 0,216 verhielt, wenn beide Kugeln mit einer und derselben Elektrizitätsquelle zusammenhingen. Daraus würde sich für die Dicke der elektrischen Schicht in der genannten Zeit an dem untersten Punkte der großen Kugel, wenn ihr Draht mit dem einen Pole der in der Mitte abgeleiteten Säule zusammenhängt, der Werth 0,9712 ergeben. Ist aber nicht die Mitte der Säule, sondern erst der entgegengesetzte Pol abgeleitet, so wird die Dicke der elektrischen Schicht an dem bezeichneten Punkte 1,9424.

Bei der zuletzt angegebenen Dicke der elektrischen Schicht beträgt die auf der großen am Drahte hängenden Kugel angehäuften Elektrizität 6389 Einheiten. Die Vertheilung auf dem Drahte von 0,125<sup>mm</sup> Durchmesser, welcher die Kugel trägt, wird unter diesen Umständen das Millimeter als Einheit genommen ausgedrückt, durch

$$1,9424 \cdot \frac{104,3 x}{46,96 + x}.$$

- 1) Werden an zwei Kugeln von ungleichem Durchmesser solche Punkte berührt, in deren Umgebung die Dicke der elektrischen Schicht nahe constant ist, so läßt sich das Verhältniß der von einem und demselben Probekügelchen aufgenommenen Elektrizitätsmengen mit Hülfe der von Poisson angegebenen Ausdrücke über die Theilung der Elektrizität auf zwei einander berührenden Kugeln berechnen, wie in der Abhandlung näher erläutert ist.

Man verfährt nun mit dem unterhalb der Kugel stehenden Elektrometer gerade wie bei der Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität, d. h. man bedeckt den aufgeschraubten Conductor mit einer leitenden Hülle, und hebt sie wieder ab; dann wird durch die Elektrizität der Kugel und ihres Aufhängedrahtes ein Ausschlag entstehen.

Gesetzt es sey derselbe Conductor aufgeschraubt, mit welchem oben bei der Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität im Freien ein Ausschlag von 12 Scalentheilen erhalten wurde. Man muß zunächst berechnen, welche Elektrizitätsmenge in einem Punkte in 1000<sup>mm</sup> Entfernung über dem Conductor des Elektrometers anzuhäufen ist, um genau denselben Ausschlag im Elektrometer zu erhalten, als wie ihn die in einer bestimmten Entfernung hängende Kugel mit ihrem Drahte erzeugt. Dazu muß aber das Gesetz bekannt seyn, nach welchem sich die Vertheilungswirkung einer bestimmten Elektrizitätsmenge mit der Entfernung ändert. Nach den in der Abhandlung mitgetheilten Versuchen ließen sich die Ausschläge des Elektrometers, wenn eine bestimmte Elektrizitätsmenge in verschiedene Entfernungen gebracht wurde, ausdrücken durch

$$\frac{B}{e^2} - \frac{A}{e}$$

wo  $e$  die Entfernung der Elektrizitätsmengen von der elektrischen Mitte des Conductors auf dem Elektrometer, die durch besondere Versuche ermittelt wurde, bezeichnet,  $B = 1518000f$  und  $A = 289,4f$  ist;  $f$  bedeutet einen von den gerade vorliegenden Umständen abhängigen constanten Factor, der z. B. in dem in der Abhandlung durchgeführten Falle 0,00001239 ist.

Mittelst der bekannten auf der Kugel vorhandenen Elektrizitätsmenge, so wie der ebenfalls bekannten Vertheilung der Elektrizität auf dem die Kugel tragenden Drahte läßt sich nun unter Zuziehung des vorstehenden Gesetzes berechnen, welche Elektrizitätsmenge in 1000<sup>mm</sup> Entfernung angebracht werden müßte, um denselben Ausschlag im Elek-

trometer zu erzeugen, wie die elektrische Kugel mit ihrem Drahte gab.

Als der Conductor  $AA'$  um  $100^{\text{mm}}$  verlängert war, betrug der Ausschlag des Goldblättchens, während der tiefste Punkt der Kugel  $900^{\text{mm}}$  über der Spitze dieses Conductors stand, im Mittel 4,02 Scth., wenn die Kugel abwechselnd mit dem einen und dem anderen Pole der Säule von 782 Elementen in Verbindung stand. Davon ist zunächst die Wirkung des nach dem oberen Ende des vertical herabhängenden Drahtes führenden Zuleitungsdrahtes, welche 1,45 Scth. betrug, abzuziehen, so daß die Kugel und der verticale Draht unter den bezeichneten Umständen nur einen Ausschlag von 2,57 hervorgerufen haben. Dieser Ausschlag wurde durch den Uebergang der Kugel und des Drahts aus dem positiv elektrischen Zustande in den negativen und umgekehrt erzeugt, so daß also der Uebergang aus dem nicht elektrischen in den positiv oder negativ elektrischen Zustand nur 1,285 Scth. betragen haben würde. Um nun diesen Ausschlag durch eine in  $1000^{\text{mm}}$  Entfernung oberhalb der elektrischen Mitte des Conductors angehäuften Elektrizitätsmenge hervorzurufen, bedurfte es, wie die Rechnung ergab, der Elektrizitätsmenge 8439.

Bei diesen letzten Versuchen war aber die Empfindlichkeit des Elektrometers eine geringere als bei der Messung der atmosphärischen Elektrizität im Freien. Die beiden Empfindlichkeiten des Instrumentes verhielten sich, nach dem weiter oben angegebenen Verfahren bestimmt, wie  $\sqrt{7,95} : \sqrt{9,87}$  d. h. wie 2,82 : 3,14. Wird also der Ausschlag, welchen die atmosphärische Elektrizität bei der Empfindlichkeit 3,14 hervorbrachte, auf die Empfindlichkeit 2,82 reducirt, so werden anstatt 12 Scalentheile nur 10,8 erhalten.

Ein Ausschlag von 1,285 Scth. wurde nun erhalten durch die Elektrizitätsmenge 8439 in  $1000^{\text{mm}}$  Entfernung über der elektrischen Mitte des Conductors; um also einen Ausschlag von 10,8 Scth. zu erhalten, muß die Elektrizitätsmenge 70930 an dem genannten Punkte angehauft werden.

Die Zahl 70930 giebt also ein Maafs für die in dem bezeichneten Zeitpunkte jenes Nachmittags durch die atmosphärische Elektricität ausgeübte Vertheilungswirkung, das von jeder speciell elektrischen Einheit unabhängig nur auf die gewöhnlichen in der Mechanik bisher schon gebräuchlichen Einheiten der Länge, der Masse und der Zeit gegründet ist.

---

IV. *Ueber die Art von Bewegung, welche wir  
Wärme und Elektricität nennen;  
von Buijs-Ballot.*

---

1. **D**a dieser Gegenstand erst neuerlich von Hrn. Krönig und besonders von Hrn. Clausius ausführlich bearbeitet worden ist, so würde ich es nicht gewagt haben, denselben abermals zu berühren, wenn nicht der Letztere selbst auf den Brief, worin ich ihm meine Ansichten entwickelte, mir freundlichst geantwortet hätte, dafs er es bei der Schwierigkeit der Sache und bei dem Mangel an genügenden Argumenten, um in dieser oder jener Richtung fest zu entscheiden, für das Beste halte, dafs Jeder seine Ansicht dem wissenschaftlichen Publikum vorlege und sich dessen Urtheil unterwerfe.

Wenn ich nun demgemäß hier meine Ansicht aus einander setze und mir hin und wieder etwas Abweichendes zu behaupten erlaube, so geschieht es keineswegs, weil ich etwa gegen die Autorität des Hrn. Prof. Clausius nicht die schuldige Achtung hegte, sondern weil ich diese meine Meinung schon vor acht Jahren in holländischer Sprache drucken liefs, und darin so viel Uebereinstimmendes mit dem finde, was nunmehr von den meisten Physikern angenommen wird, dafs ich auch glaube auf die Abweichungen einiges Zutrauen setzen zu können.

2. Von der erwähnten Schrift habe ich selbst im fünften Bande der »*Fortschritte der Physik*« (Berlin 1853) einen Auszug gegeben, der aber, besonders in Beziehung auf den gegenwärtigen Punkt, nothwendig zu kurz ist. Näher aus einander gesetzt habe ich das Princip in den Denkschriften der Königl. Niederländ. Akad. d. Wiss., Bd. V; allein, bei der geringen Verbreitung der holländischen Sprache, ist die Abhandlung wohl nicht im Auslande bekannt geworden. Ich finde mich also veranlaßt, hier erstens meine Ansicht etwas näher zu entwickeln, dann anzuführen, in wieweit ich dieselbe noch abändern könnte und drittens die Gründe anzugeben, warum ich nicht weiter gehen und nicht ganz den Meinungen der HH. Clausius und Krönig beistimmen kann.

3. Durch Wechselwirkung der Anziehung der wägbaren Atome auf einander und auf die Aetheratome mit der Abstossung zwischen diesen letzteren (ganz so genommen wie gewöhnlich im atomistischen Sinne) wird die Kraft zwischen zwei Theilchen eine Function des Abstandes, ungefähr also:

$$F(x) = \frac{A}{r^2} + \frac{B}{r^3} + \frac{C}{r^4} + \frac{D}{r^5} + \dots$$

Die Glieder der Reihe sind meistens von abwechselndem Zeichen, so dafs die Function wenigstens drei stabile und drei labile Gleichgewichtsabstände giebt. Die Form der Function ist so gedacht, um die Continuität in der Natur fest zu halten. Ich bin ganz selbstständig auf sie gerathen, fand sie aber hernach ungefähr so bei Boscovich; auch hat sie einige Aehnlichkeit mit der Form, welche Mädler noch für grofse Abstände für nothwendig hält. (Siehe dessen gekrönte Preisschrift über die Sternsysteme S. 21 und 22.) Seine Function hat indess nur gerade Potenzen.

Die Formel wird auch, wenn man mehre Theilchen berücksichtigt, wie bei Körpern nothwendig ist, ihre Constanten ändern, aber ihre Form unverändert behalten; auch wird ein Complex von mehreren Moleculen gegen einen anderen Complex von solchen im Gleichgewicht verharren, wenn

dieses stabil ist; dagegen wird es einen anderen Abstand aufsuchen, wenn das Gleichgewicht nicht vorhanden oder gar labil ist, und die geringste Störung eintritt. Im letzteren Falle wird es einen der beiden festen benachbarten stabilen Gleichgewichtszustände aufsuchen und um denselben zu oscilliren anfangen, jedoch nicht für immer, denn die umgebenden Theilchen und Molecüle treten hemmend entgegen, und, wenn sie auch dadurch heftiger bewegt werden, wird das erstgenannte Molecül gerade deshalb beruhigt, und es schwingt nicht mehr über den labilen Gleichgewichtsabstand hinaus.

4. Was ich von den complexen Molecülen behaupte, wird auch für die einzelnen Theilchen der Molecüle gültig seyn. Sind die einzelnen Theilchen eines Molecüls unter einander homogen, so wird nur ein physisches Aggregat gebildet, und da es für die Wirkung nach außen nicht ganz einerlei ist, ob die einzelnen Theilchen sämmtlich mit einander in Gleichgewicht stehen, oder ob erst einige sich zu einem Complexe verbunden haben, andere nicht, so kann, wie ich glaube, vielleicht hierin die allotropic Verschiedenheit mancher Stoffe begründet seyn. Sind aber die einzelnen Theilchen unter einander heterogen, so haben wir den Fall einer chemischen Verbindung. Jedenfalls bezieht sich die Vereinigung der einzelnen Atome zu einander auf den Abstand, in welchem die Theilchen einander am nächsten sind. Die ferneren Gleichgewichtsabstände am meisten von complexen Molecülen geben die verschiedenen Aggregatzustände; einer giebt den starren, einer den flüssigen und einer den gasförmigen Zustand. In diesem letzteren sind, obwohl nur selten, wie vielleicht im ozonisirten Sauerstoffe, die Theilchen noch erst zu complexen Atomen vereinigt.

5. Jeder Stoff hat seine eigenen Constanten in der Function  $F(x)$ , nur haben isomorphe Stoffe gleiche Constanten; letzteres ist ein Schluss aus dem gleichen Aequivalentvolumen, demgemäß die Atome bei den Gleichgewichtslagen gleiche Abstände haben. Die Function  $F(x)$  wird also bei isomorphen Stoffen für den nämlichen Werth

von  $x$  gleich Null. Darum habe ich denn auch den Atomen im Allgemeinen eine andere unveränderliche Form zugeschrieben und nur von dieser die Verschiedenheit der Constanten in der Function hergeleitet. Je mehr sich der gegenseitige Abstand der Theilchen vergrößert, desto kleiner wird der Einfluss dieser Form. Die Größe  $A$  ist allen Stoffen gemein, weshalb denn auch in den Wirkungen der Schwere keine Verschiedenheit von Stoff zu Stoff beachtet zu werden braucht. Aber schon in Gasen zeigt sich der etwas verschiedene Werth der übrigen Constanten nur sehr wenig, und wohl desto weniger, je mehr sie verdünnt sind, je mehr sie also einem vollkommenen Gaszustand sich nähern. Wenn dann diese Theilchen oder Molecüle im Gleichgewicht sind, so folgt daraus noch nicht, dass sie keine relative Bewegung besitzen. Im Gegentheil äußert sich diese Bewegung als Wärme, als Elektrizität, als Magnetismus. Ruhe ist als solche in der Natur undenkbar; einen absoluten Nullpunkt der Temperatur halte ich für etwas Ungereimtes. Kommen transversale Aetherschwingungen als Wärmewellen, oder longitudinale als Elektrizitätswellen von außen an, so kann es nicht ausbleiben (und seitdem ist es auch von Fizeau experimentell nachgewiesen), dass mit den Aetheratomen auch die wägbaren Theilchen in Bewegung gerathen; die Bewegung derselben zunimmt, und somit Theilchen gegen Theilchen, und Molecüle gegen Molecüle stärker zu schwingen anfangen, etwa in der Weise, wie es schon von Ampère aufgefasst wurde. Die gegenseitige Bewegung der Theilchen bringt eine Bewegung des complexen Molecüls hervor, und diese äußert einen Einfluss auf jene, gerade so, wie man den Jupiter nicht von der Sonne entfernen oder schwingen lassen könnte, ohne dass sich nicht seine Bewegung in der seiner Satelliten abspiegelte. Die beiden Bewegungen hängen hier noch viel inniger zusammen, weil die gegenseitigen Abstände der Theilchen in einem Molecüle zwar klein sind im Vergleich zu denen der Molecüle selbst, aber doch nicht unendlich klein oder sehr klein, wie bei den Himmelskörpern. Die Theilchen werden also durch

die Schwingungen der Molecüle sehr in Schwingung gerathen, und damit hängt zusammen, daß, wenn die Theilchen ganz oder beinahe heterogen sind, durch Wärme und Elektricität chemische Verbindungen gebildet und auch zerfällt werden können. Gehen wir etwas näher ein auf die Aenderungen, welche durch Wärme und Elektricität in dem, einem Aggregatzustand entsprechenden Gleichgewichtszuständen hervorgerufen werden.

6. Bis auf den starren Zustand hat Hr. Clausius, wie mir scheint, die nämliche Vorstellung, und, wenn er auch etwas von mir abweichen sollte, so kann auch er doch nicht der Abstofsungskräfte entbehren, die ich, mit ihm, zwar vermeiden und selbst ganz läugnen möchte, die man aber doch nun einmal nicht zu beseitigen vermag. Diese Kräfte wurden in dem Obigen nicht ausdrücklich erwähnt; es hängt aber von ihnen mit die complicirte Form der Function ab, und wenn diese einen positiven Werth erhält, so ist die Abstofsung überwiegend. Auch wird Hr. Clausius, glaube ich, keinen Anstand nehmen, der durch die Wärme vermehrten Oscillationsgeschwindigkeit den Uebergang aus dem starren in den flüssigen Zustand zuzuschreiben. Die Amplitude wird gröfser, endlich gehen die Theilchen über den labilen Zustand hinweg und suchen einen neuen Zustand auf, der nicht so bestimmt angewiesen ist, oder der nach mir in einem Abstand liegt, wo die Function sich nicht so viel und so schnell ändert. Sey  $r$  der erste Abstand eines stabilen Gleichgewichts,  $s$  der Abstand des labilen Gleichgewichts, und  $t$  der des zweiten Gleichgewichts, so ist in  $s$  die Bewegung gleich Null, und also auch  $mv^2$  und die Wärme des Theilchens erlischt. Um es bis  $s$  zu ent-

fernen, müfste man anbringen:  $m \int_1^s F(x) dx$ , das Maafs der Wärme, die verloren ging; und man hat gewonnen  $m \int_1^s F(x) dx$ ; also ist  $m \int_1^s F(x) dx - m \int_1^s F(x) dx = m \int_1^s F(x) dx$ , dem Maafse der latenten Wärme aequivalent, wenn  $m$  die



Masse des Molecüls bezeichnet. Zerfällt aber das Molecül in kleinere, was man aus den Erscheinungen beurtheilen muß, so ist dieß freilich etwas anderes. Es würde dann

$m \int F(x) \partial x$  gerade die Wärme des Schmelzpunktes seyn,

woraus denn auch begreiflich wird, wie die Flüssigkeit bei Ruhe bis unter den Schmelzpunkt abgekühlt werden kann, ohne zu gestarren, — wie sie aber, wenn sie durch eine oder andere Ursache einmal zu erstarren anfängt, durch die frei gelassene Wärme genau bis auf den Schmelzpunkt erwärmt wird, und dann, bei fortwährender Entziehung von Wärme, regelnäßig erstarrt.

Das Kleinerwerden des Differentialquotienten für den größeren Gleichgewichts-Abstand fällt zusammen mit dem Verlust an lebendiger Kraft, und hängt vom Zeichen der Gröfse  $(r + t - 2s)$  ab, wenigstens wenn wir nur diese drei Glieder berücksichtigen.

7. Bei den Flüssigkeiten fängt Hr. Clausius an, eine andere Bewegung einzuschieben. Möglich ist es allerdings, daß die Theilchen allerlei krummlinige Bewegungen vollbringen und in einem gewissen Gleichgewichts-Abstande, wie die Planeten, zu beharren scheinen; aber zu solcher Annahme sind wir bis jetzt noch nicht genöthigt, denn die Beweglichkeit erklärt sich schon daraus, daß für diesen Gleichgewichtszustand der Differentialquotient der Kraft genügt und die Kraft selbst keinen großen Werth annimmt, auch ihr Zeichen bei Vergrößerung des Abstandes, bald ändert. Bis jetzt bleibe ich also lieber bei meiner Vorstellung. Es ändert auch wenig an den Folgerungen, wie denn z. B. Hrn. Clausius' Vorstellung von der Verdunstung beinahe ganz die meinige ist: man wird dieß aus den Nachstehenden ersehen.

8. Wenn die Wärme der Flüssigkeit zunimmt, wird der labile Gleichgewichts-Zustand bald von dem Theilchen erreicht und überschritten; nun schießt es mit großer Geschwindigkeit fort und hat Gasform angenommen. Wäre

nichts da, was sich seiner Bewegung entgegenstellte, so würde es mit dieser Geschwindigkeit forteilen, aber dem ist nicht so: Die Wärme oder die anderen Theilchen wirken hemmend ein, es kommt in die Anziehungs- oder vielmehr Abstossungssphäre der übrigen, prallt zurück und wieder zurück, gerade so, wie man einen beweglichen negativ elektrischen Körper zwischen anderen festen negativen schwingen lassen kann, wenn man nur die Schwerkraft beseitigt, die sonst zu mächtig wäre. Von der anfänglichen Geschwindigkeit hängt nun die Amplitude der Oscillationen, d. h. die Temperatur ab, und von dieser wiederum vielleicht die Wellenlänge. Es versteht sich, dafs auch die Bewegung der bereits vorhandenen Gastheilchen modificirend einwirkt.

Ist, für eine gewisse Flüssigkeit in einem Gefäfse,  $t$  der Abstand eines Theilchens von den übrigen in der Gleichgewichtslage,  $u$  der erste labile Abstand, und  $f(x)$  die Function des Abstandes, so wird ein Theilchen in  $u$  nach  $t$  hin-

fallen, und eine Geschwindigkeit  $v = \int_0^t f(x) \partial x$  annehmen,

also eine lebendige Kraft gleich  $mv^2$  besitzen, indem es um  $t$  oscillirt. Dieses  $mv^2$  ist, wie gesagt, das Maafs für die latente Wärme, welche beim Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand frei wird. Hat nun die Flüssigkeit eine geringere Temperatur als die der Siedhitze, so besitzen ihre Theilchen eine geringere Geschwindigkeit; sie werden aber beschleunigt und so lange bis sie zusammen genommen so viel gewonnen haben als das hinüber gekommene Theilchen verloren hat. Hatte es in  $u$  schon eine grofse Anfangsgeschwindigkeit, so würde das Theilchen über den Abstand  $t$  zurückgegangen seyn und die Flüssigkeit wäre einfach wie eine elastische Wand gewesen. Es hat jedoch etwas eingebüfst, und nach wiederholtem Ueberschreiten der Gränze  $u$ , wird es doch endlich um  $t$  zu oscilliren anfangen d. h. es wird flüssig geworden seyn. Die Flüssigkeit hat sich etwas erwärmt. Was das eine Theilchen thut, das

thun auch mehr, die Flüssigkeit erhitzt sich immer stärker und erreicht endlich die Siedhitze, d. h. alle Theilchen erlangen die Geschwindigkeit, daß sie, um  $t$  oscillirend, auf der einen Seite bis an  $u$  reichen. Hier haben sie die Geschwindigkeit 0, so wie die Gastheilchen von  $u$  nach  $t$  hin nur verschwindend wenig mehr Geschwindigkeit haben. Nun müssen sie zurückfallen oder, wenn sie hineindringen, müssen dafür eben so viele andere die Flüssigkeit verlassen. Das Verhältniß zwischen Verdampfung und Condensation ist festgestellt und gleich eins. Jetzt gebe man den Gastheilchen eine etwas größere Geschwindigkeit, d. h. man vergrößere den Druck nicht nur gegen die festen Wände, sondern auch gegen die Flüssigkeit. Wenn man hierauf nicht achtete, müßte man sagen: desto mehr werden die Gastheilchen zurückprallen und es wird nichts mehr flüssig werden; aber so einfach ist nun der Vorgang nicht, es ist constanter Druck hinzugefügt. Die Punkte  $t$  und  $u$ , beide weichen zurück, so daß nun wirklich die Flüssigkeitstheilchen einer größeren Oscillationsgeschwindigkeit bedürfen, als sie eben hatten, um bis an  $u$  zu kommen. Der Siedpunkt hat sich erhöht und nun dauert das Condensiren des Gases so lange fort, bis die hinübergekommenen Theilchen und die Atome der Flüssigkeit die mit dem neuen Punkte  $u$  übereinstimmenden Excursionen machen.

9. Was geht nun vor, wenn man das Gas plötzlich entweichen läßt? Erstens werden so viele Theile wieder gasförmig bis die Flüssigkeit durch deren Entweichen so viel von ihrer Temperatur eingebüßt hat, daß die Theilchen nicht mehr das normale  $u$ , das  $u$  für den Druck der Atmosphäre, überschreiten. Aber auch dann, wenn diese Geschwindigkeit nicht mehr dazu ausreicht, falls sie gleichmäßig über alle Theilchen vertheilt wäre, werden einige derselben das  $u$  noch überspringen, gerade so wie von Wassertropfen, die von einer Höhe herabfallen, obwohl alle nicht bis zur selben Höhe emporsteigen können, einige es dennoch thun, wenn durch Interferenz der Bewegungen mehrer Theilchen einige von ihnen eine größere Geschwin-

digkeit erlangen. Wenn nun ein Theilchen, solchergestalt begünstigt, einmal über die Gränze  $u$  gegangen ist, wird es Gas und kehrt nicht mehr zurück. Also verdampft jede Flüssigkeit, aber um so schwieriger, je weiter sie von ihrem Siedpunkt entfernt ist und je ruhiger sie steht. Wenn man sie aber schüttelt oder fallen läßt, wenn der Wind über sie hinwegstreicht, Wellen auf ihr hervorbringt und die Theilchen des darüber liegenden Gases wegführen, denen die Gränztheilchen der Flüssigkeit zu folgen suchen, so geht die Verdampfung rascher vor sich, anfangs sogar augenblicklich, weil, wenn von  $F(x)$  die ganze Atmosphäre weggenommen wird, nicht viel übrig bleibt, folglich die Atome bei der geringsten Geschwindigkeit ganz aus dem flüssigen Ruhepunkt fortgeschleudert werden. Ob es das gleiche oder ein anderes Gas ist, kann, so weit ich sehe, keinen grossen Unterschied machen, denn das vorhandene Gas trägt durch seinen Druck auf die Flüssigkeit einfach dazu bei, den Abstand bis  $t$  und bis  $u$  zu vergrößern. Es ist genau das Princip, nach welchem ich (S. 252) für Eis eine Erhöhung und für andere Körper eine Erniedrigung des Schmelzpunktes vorher sagen mußte, im Fall mehrer Atmosphären auf den festen Körper drücken. Wenn also einmal eine Flüssigkeit Gas geworden ist, so kann in so fern eine Verschiedenheit eintreten, als entweder schon dasselbe oder ein anderes Gas da war; im ersten Falle werden alle Theile sich gegen einander in Gleichgewicht setzen, im andern dagegen die Theilchen eines jeden Gases für sich ins Gleichgewicht begeben. Bei abstossenden Kräften kann es füglich nicht anders seyn, wenn das Gesetz nicht das nämliche ist. Und für jeden Stoff, wenigstens für die nicht homogenen, glaube ich, wird das Gesetz durch die verschiedene Form der Atome etwas modificirt.

Wenn die Flüssigkeit verdampft, so haben wir gesehen, daß die Theilchen mit mehr oder weniger Geschwindigkeit über  $u$  fortgehen; es wird ihnen dabei nur sehr wenig Oscillations-Geschwindigkeit übrig bleiben. Allerdings wird aber, wenn das Gas Freiheit hat, sich, ohne Arbeit zu thun, sehr

ausdehnen, z. B. bis zum Gleichgewichtspunkt  $v$ , diese Geschwindigkeit wieder etwas vermehrt und folglich die Temperatur nicht völlig herabsinken. Beim Wasser sind, wenn der Dampf die Spannung einer Atmosphäre annimmt, 550 Wärme-Einheiten verloren gegangen. Es scheint hieraus zu folgen, daß eine luftförmige Substanz, wenn sie sich ausdehnt ohne Arbeit zu thun, denn sonst würde sie von ihrer Geschwindigkeit einbüßen, sich erwärmen oder einen anderen Bewegungszustand hervorrufen muß. Diefes ist nun gerade das Umgekehrte, was man bisher geglaubt, und wenn man auch gegenwärtig gesehen, daß keine Abkühlung vorkommt, so wird man doch wohl nicht die Erwärmung zugeben. Die Versuche hierüber sind äußerst schwierig. Bei dem von Joule sieht man in dem Gefäße, von welchem die Luft ausströmt, die Temperatur sinken, in dem anderen aber steigen; — ganz natürlich, denn die Luft im ersten Gefäße treibt die des andern vor sich hin, thut Arbeit, und büßt dadurch von ihrer Geschwindigkeit ein; die davon gehende Luft würde, wenn keine Kraft auf sie einwirkte, ihre Geschwindigkeit behalten, und wenn auch ihre Oscillations-Geschwindigkeit auf eine Zeitlang in geradlinige Geschwindigkeit umgewandelt wird, so geht diese doch wieder genau in dieselbe Quantität von Oscillations-Geschwindigkeit über, sobald die Luft, auf Hindernisse stossend, in der früher erwähnten Weise, wieder zum Vibriren kommt. Aber eigentlich hat sie an Geschwindigkeit gewonnen, je mehr

sie verdünnt worden ist, denn die Gröfse  $\int^z f(x) dx$  wird

größer, je näher  $z$  an  $v$  kommt. Der Vorgang in solchen Gefäßen ist aber noch complicirter; in ersterem wird auf der Glas-Oberfläche condensirte Luft frei gelassen, im zweiten aber verdünnte condensirt, und wir sind noch nicht im Stande zu sagen, welche Quantität größer sey? Ich glaube, daß gerade dieser Versuch aufs Sorgfältigste wiederholt werden müsse, nicht nur mit Thermometern, sondern auch mit thermo-elektrischen Nadeln in beiden Gefäßen.

10. Man sieht, dafs ich bei der Verdampfung für den ersten Augenblick auch eine geradlinige Bewegung angenommen habe, aber nur für einen Augenblick; ich gestehe zwar, dafs es schwierig sey, die Gastheilchen ordentliche Vibrationen ausführen zu lassen, kann mich aber doch nicht dazu bequemen, die geradlinigen Bewegungen für immer beizubehalten. Wenn ich mich Hrn. Prof. Clausius nähern wollte, so wäre es darin, dafs ich die Bewegungsart, die er für Flüssigkeiten annimmt, der gemäfs sich viele Theilchen zwischen anderen mit stets ändernden Richtungen bewegen sollen, auf die Gase übertragen möchte. Eine geradlinige Bewegung allein, scheint mir jedoch nicht zulässig, vielmehr mit anderen directen verwandten Beobachtungen in Widerspruch zu stehen; ja die Ausarbeitung selbst, die Prof. Clausius der Hypothese gegeben hat, scheint mir durchaus zu zeigen, dafs die geradlinige Bewegung nicht genügend sey.

11. Ueberdies möchte ich fragen, wenn sich die Gastheilchen hauptsächlich geradlinig bewegen; wie kommt es denn, dafs Tabacksrauch sich in Zimmern so lange in unbewegten Lagen ausbreitet, und nicht allein in Zimmern und Glaskästchen (aus deren Erscheinungen Hr. Dr. Vettin die Gesetze der Winde meint herleiten zu können) sondern auch in freier Luft, worin ich selbst, bei dem malerischen Gerresheim und bei Düsseldorf, den Rauch von Hohöfen und Fabriken in ruhenden Lagen gesehen habe. Die Rauchheilchen sind zwar schwerer als die Gasatome, müßten aber doch, sollte ich meinen, nach der erwähnten Hypothese bei der überaus grofsen Geschwindigkeit weit stärker als diese bewegt werden. Auch zeigen wirkliche Gastheilchen das nämliche Beharrungsvermögen. Wenn in einer Ecke eines Zimmers Schwefelwasserstoff- oder Chlorgas entwickelt wird, so verstreichen ganze Minuten, ehe man es in der andern Ecke riecht, während doch die Gastheilchen das Zimmer in einer einzigen Sekunde hunderte Male hätten durchlaufen müssen. Ich möchte demnach die Conclusion des Hrn. Clausius mit der Prämisse geradezu umkehren. Wie

könnte denn auch Kohlensäuregas in einem offenen Gefäße so lange verweilen.

Und unsere Atmosphäre: wie könnte sie nach dieser Hypothese eine Gränze haben? Wollte man darauf entgegen, daß die Kälte in den oberen Regionen die Geschwindigkeit stark vermindern werde, so hätte man zugleich zu bedenken, daß die bisherigen Bestimmungen eine gar tiefe Temperatur für die Gränze der Atmosphäre und selbst für den Himmelsraum nicht ergeben haben; und wollte man die Luft von einem Planeten zum andern wandern lassen, wird man doch einräumen müssen, daß das Verhältniß der Atmosphären verschiedener Planeten einem solchen Wechsel nicht entspreche.

Ferner sehe ich nicht ein, wie ein Gasmenge, wenn darin nur oder hauptsächlich nur geradlinige Bewegungen stattfinden, Wärmewellen von bestimmter Wellenlänge liefern könne; denn wenn auch in dem Hin- und Hergange der Theilchen von der einen Wand zur andern etwas Periodisches ist, so hängt doch diese Periode weniger von der Temperatur, als von dem gegenseitigen Abstand der Wände ab; und sobald die Theilchen zufällig von andern Theilchen zurückgeworfen werden, fällt alle Periode fort. Nur dann, wenn, wie nach meiner Hypothese, bei steigender Temperatur nicht nur die Amplitude vergrößert wird, sondern auch neue kürzere Wellen hinzukommen und dadurch gerade die Art der Wärmestrahlen und die Temperatur bedingt wird, — nur dann erklärt es sich, wie ein mit Gas gefüllter Raum Wellen von bestimmter Länge nach außen senden kann, und die durchgehenden Wärmewellen in anderen Temperaturen anders afficirt werden. Wenn man alles von der Glashülle abhängig macht, wie kommt es denn, kann man endlich fragen, daß deren Vibrationen nicht durch die Stöße der Gastheilchen abgeändert werden.

12. Es scheint im ersten Augenblick, als würde die Hypothese durch das Gay-Lussac'sche und das Mariotte'sche Gesetz bestätigt, und wirklich könnte der Zu-

sammenhang, in welchen die HH. Clausius und Krönig ihre Hypothese mit diesen Gesetzen bringen, günstig für dieselbe stimmen. Diese Gesetze scheinen allerdings aus der geradlinigen Bewegung leichter als aus der Annahme von Vibrationen erklärt zu werden; und wenn sie wirklich auf diese Weise aufgefunden wären, würde die Hypothese bedeutend an Wahrscheinlichkeit gewinnen, allein da das nicht der Fall ist, so wäre wenigstens zu beweisen, dafs die Hypothese zur Erklärung der genannten Gesetze nothwendig sey.

Es scheint jedoch, und Andere werden mir darin beistimmen, dafs man zu diesen Gesetzen auch auf anderem Wege gelangen könne. Auch die Oscillationsgeschwindigkeit bedingt Stöße von verschiedener Stärke sowohl der Theilchen gegeneinander als auch gegen die Wände, und die gröfseren Abstände zwischen den Theilchen bei Vergrößerung des Raums bewirken ebenfalls, dafs die Theilchen keine so starke Abstofsung aufeinander ausüben und an ihrer äufsersten Excursion, wenn sie von den Wänden zurückgeworfen werden, keine so grofse Oscillationsgeschwindigkeit haben wie früher, wodurch denn der Druck geringer werden mufs. Nur sieht man freilich nicht sobald die Proportionalität ein.

13. Ich gehe aber weiter und glaube die Ueberzeugung aussprechen zu können, dafs die Hypothese der geradlinigen Bewegung durch Prof. Clausius eigene Rechnungen schon als ungenügend dargethan ist.

Es wird nämlich aufser der lebendigen Kraft  $K$ , die sich als äufere Arbeit offenbart, noch eine andere lebendige Kraft,  $H - K$ , angenommen, welche die ganze im Gase vorhandene Wärme heifst <sup>1)</sup>, und es wird gefunden  $K:H = 0,63$ . Ich glaube nun, dafs man sie auch anders hätte finden können, wenn man die Formel (9) so geschrieben hätte:

$$H = \frac{qc}{A} T + C$$

1) Pogg. Annal. Bd. C, S. 377 §. 19.



also  $C$  nicht gleich Null gesetzt hätte, wie es allerdings die genannte Hypothese erlaubt, wie es aber nicht mehr verstattet ist, sobald man den absoluten Nullpunkt der Temperatur läugnet.

Ich will nicht dabei verweilen, daß ein Gas längst kein Gas mehr seyn könnte, wenn die Geschwindigkeit der Molecule so klein geworden ist, und daß man schwerlich begreift, wie ein Körper bei einer solchen absoluten Ruhe beschaffen seyn möge, — sondern will nur fragen, welche Gewißheit man denn habe, die geradlinige Bewegung als proportional mit einer Temperatur anzunehmen, die weit über alle Gränzen der Erfahrung hinausgeht. Wenn aber  $C$  andere Werthe als Null hat, so ergeben sich auch andere Verhältnisse als  $K:H=0,63$ , vielleicht kleinere, und der Antheil der geradlinigen Bewegung wird auch kleiner.

Aber das ist nicht der Hauptpunkt. Ich folgere nur: Zur Erklärung der äußeren Arbeit, des statischen Gleichgewichts, ist die geradlinige Bewegung nicht genügend, und zur Erklärung der innern (um diese auch mitzunehmen) muß man doch wiederum zu anderen Bewegungen, zu rotatorischen oder oscillatorischen, also zu den eben verworfenen Bewegungen zurückkehren. Da drängt sich denn die Frage auf, ob denn nicht die letzteren für sich allein genügend seyen.

14. Auch in Bezug auf die Art von Bewegung, welche wir Elektricität nennen, möchte es nach dem Aufsatz des Prof. Clausius nicht unpassend seyn, die Ansicht wieder in Erinnerung zu bringen, welche ich in meiner »*Physiologie*<sup>1)</sup>« niedergelegt habe. Damals erregte es vielen Anstoß, daß ich Wärme, Elektricität und Magnetismus Zustände nannte und zwar *Bewegungszustände*; mich wunderte vielmehr, wie viele von mir hochgeschätzte Männer noch von Stoffen redeten<sup>2)</sup>. Jetzt, nach etwa zehn Jahren (denn ich hatte

1) *Schets eener Physiologie van het onbewerktuigde ryk der Natuur, Utrecht. 1849.*

2) Ich erlaube mir die Bemerkung, daß die Idee, die Wärme als ein Bewegungsphänomen zu betrachten, keineswegs erst in den letzten zehn

den Inhalt der Physiologie sogleich, nachdem ich Henrici's Werk: *Ueber die Elektricität der galvanischen Kette*, und Mayer's Aufsatz gelesen hatte, in d. J. 1843 und 1844 concipirt und, ehe ich die Skizze herausgab, auch schon öffentlich vorgetragen) wird sicherlich allgemein die Wärme als Bewegungszustand anerkannt, und hie und da wird auch schon die, mit den Jahren gewiss ebenfalls allgemein werdende Ansicht ausgesprochen, daß Elektricität und Magnetismus keine Stoffe, keine Kräfte seyen, sondern Bewegungszustände, durch welche die von den Molecülen oder Theilchen geäußerten Kräfte nach außen erkennbar werden.

Merkwürdig sind in dieser Hinsicht die Zusätze, welche Grove der dritten Auflage seines Werkes beigegeben hat <sup>1)</sup>. Alle diese Zusätze sprechen die Ueberzeugung aus, daß man die genannten Erscheinungen als Bewegungszustände aufzufassen habe, während in der ersten Auflage keine Hindeutung darauf zu finden ist. Schon damals bekämpfte ich den Ausdruck *Leitungswiderstand* und behauptete: daß ein Theil der Bewegungsquantität der Elektricität, ein Theil der lebendigen Kraft, welche sich in Form von Elektricität äußert sich in lebendige Kraft von anderer Form, und, da keine andere lebendige Kraft vorkommt, in Wärme, verwandelt haben müsse, gerade so wie das Licht, wenn es durch die Körper geht, sich zum Theil in Wärme umändert <sup>2)</sup>. So könnte man denn beim Lichte

oder zwanzig Jahren aufgekommen ist, sondern sich von Lord Baco's Zeiten an durch das ganze 17. und 18. Jahrhundert hindurchzieht. Man sehe unter andern Gehler's Wörterbuch, Neue Aufl. Bd. X, S. 55. (P.)

- 1) *Corrélation des forces, avec des notes de M. Séguin, Paris 1857.*
- 2) Physiologie S. 155, wo ich auch die Stokes'schen Erscheinungen nach Analogie mit den Knoblauch'schen Untersuchungen ganz bestimmt als möglich und wahrscheinlich im Voraus angedeutet habe, indem ich buchstäblich sage: Man kann es aber auch nicht läugnen, daß beim Durchlassen von Licht durch einen Körper noch eine andere Aenderung stattfinden kann, d. h. eine Farbenänderung des durchgehenden Lichtes, und zwar nicht nur durch Absorption gewisser Farben oder größere Fortnahme einiger Farben bezüglich gegen andere, sondern auch durch *Aenderung der Farben gewisser Strahlen.*

fast von einem Leitungswiderstand, und bei der Elektricität von einer Absorption sprechen <sup>1)</sup>).

Es erhellt demnach, dafs ich mit dem dritten, vierten und fünften Paragraphen ganz einverstanden bin, nur dafs ich die Ausdrücke lieber in einer anderen Sprache gewählt sähe, nicht in der Sprache der Stoff- oder Krafthypothesen, sondern in der der Bewegungshypothesen.

15. Es freut mich, dafs Prof. Clausius neben seiner eignen Ansicht die von Williamson so sehr gebilligt hat. Ich meinerseits möchte die von Williamson vorziehen, denn sie ist gerade die, welche ich in meiner Physiologie aufgestellt habe. Nicht ein Wort im zehnten Paragraphen könnte ich streichen oder vertauschen, ohne von meiner damals geäußerten Ansicht abzuweichen, es wäre denn, dafs ich mir die Beweglichkeit wohl grofs dachte, aber etwas weniger grofs als Williamson es annimmt. Ich habe angenommen, dafs zwei chemisch verbundene Atome, einfache oder selbst wiederum complexe, wohl in schwingenger Bewegung gegeneinander seyen, aber doch im Allgemeinen nicht über den labilen Gleichgewichtszustand hinausgehen, wenn nicht die lebendige Kraft von außen verstärkt wird, entweder durch angebrachte Elektricität, welche besonders unmittelbar auf die Atome in den Molecülen wirkt, oder durch angebrachte Wärme, welche nur mittelbar die Atome durch die Molecüle in Schwingungen versetzt, oder durch Schall (möglicherweise, denn mir ist kein Beispiel bekannt) oder durch Stofs oder durch Anbringen eines heterogenen Körpers, wie schon Prechtl richtig behauptete und deutete, und Koosen recht gut in mathematischer Sprache auseinander gesetzt hat.

Die allzugrofse Freiheiten der Bewegungen mufs, dünkt mich, beschränkt werden, denn sonst wäre wunderbar, dafs nicht aus einer im gewöhnlichen Zustand fortwährend verdampfenden Flüssigkeit, wie Chlorwasserstoffsäure, einige

1) Ich sage *fast*, denn man darf nicht übersehen, dafs das Licht beim Durchgang allmählich immer schwächer wird, die Elektricität aber ihren Verlust gleichmäfsig auf alle Theile der Kette vertheilt.

der frei herumschweifenden Chlor- und Wasserstofftheilchen zugleich mit den Chlorwasserstoffdämpfen aufsteigen.

16. Uebrigens ist doch eine gewisse Kraft erforderlich, um die Theilchen von einander zu trennen, und zwar für verschiedene Stoffe eine verschiedene Kraft, denn ein Strom, welcher Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, kann noch nicht schwefelsaures Kali zerlegen, und das Kalium im Kali vom Sauerstoff trennen, wobei freilich zu beachten ist, daß viele der von einander getrennten Atome sich wieder verbinden, wenn keine Vorsorge dagegen getroffen ist. Wenn der Strom, bei Gegenwart eines Elektrolyten, nur geleitet werden würde, so hörte er auf: es giebt, bei der einfachen galvanischen Kette, keinen Strom ohne Elektrolyse. Für die thermo-elektrische und die zusammengesetzte galvanische Kette wage ich es nicht, dies so bestimmt zu behaupten; ich bekenne sogar, es für wahrscheinlich gehalten zu haben, daß Flüssigkeiten, für sehr schwache Ströme, auch als Leiter erster Klasse dienen können. Wenn wir jedoch nur zwei Metalle und eine Flüssigkeit, etwa Kupfer, Zink und gesäuertes Wasser, haben, ist es unmöglich einen Strom ohne Elektrolyse zu erhalten, wäre diese auch nur an der leisesten Polarisation zu spüren.

17. An den drei Contactstellen der heterogenen Stoffe wird das Gleichgewicht aufgehoben <sup>1)</sup>. Denn an jeder werden zwei Stoffe, zwei Systeme von Molecülen, die nicht im Gleichgewicht sind, die also von außen eine Wirkung erleiden und eben deshalb nach außen Wirkung ausüben, in die Sphäre wechselseitiger Wirkungen gebracht. So entstehen Schwingungen, hier der Elektrizität, also (nach meiner Vorstellung <sup>2)</sup>) longitudinale Schwingungen, welche nur theilweise in transversale Wärmeschwingungen umgewandelt werden, was denn für die Elektrizität als Verlust, als sogenannter Widerstand berechnet wird.

1) *Schets eener Physiologie etc.* p. 168. Fortschritte d. Physik, Bd. V. Koosen, Pogg. Ann. Bd. CI, S. 401.

2) *Schets eener Physiologie.* — Es ist mir höchst angenehm, daß Prof. Kirchhoff durch mathematische Untersuchung auf den nämlichen Gedanken geführt worden ist, s. Pogg. Ann. Bd. C, S. 209.

Wäre nun keine Elektrolyse vorhanden, so würden die Schwingungen bald so vertheilt, daß ein bleibender Spannungs-Unterschied ganz nach dem Ohm'schen Gesetze eintrete. Der bleibende Contact der heterogenen Stoffe nämlich, welcher sich selbst in nichts ändert, kann keine fort dauernde lebendige Kraft hervorrufen; er macht nur, daß in jedem Augenblick das Zink positiv gegen das Kupfer, und das Wasser negativer gegen das Zink als gegen das Kupfer ist. Gerade wie ein Haarröhrchen wohl Wasser bis zu einer bestimmten Höhe heben, es aber niemals oben zum Ausfließen bringen kann; eben so kann und muß durch die Wirkung des Contacts wohl eine Spannung entstehen, aber nie kann dadurch ein Strom zu Stande kommen. Nimmt man jedoch den Wassertropfen oben an der Röhre mit einem Pinsel fort, so wird ein neuer Tropfen dahingeführt, denn das Röhrchen (eigentlich das Wasser im Röhrchen) kann die Verkürzung der gehobenen Säule nicht leiden; — ebenso, wenn Jemand die Schwingungen dämpfte oder auslöschte (wie sie, obwohl sehr langsam, schon durch Mittheilung an die äußere Luft erlöschen), werden die im Contact stehenden Stoffe dieß nicht leiden können, sondern ihren ursprünglichen Unterschied wieder herstellen<sup>1)</sup>.

Dieses thun nun die Theilchen der Flüssigkeit, wenn sie elektrolysirt werden.

Also: entweder sind die Schwingungen nicht stark genug, um die Atome der Flüssigkeitsmoleculé über den labilen Gleichgewichts-Abstand hinauszutreiben und folglich zu entbinden, — aber dann ist auch kein Strom, sondern nur eine Spannung da, — oder sie haben eine hinreichende Amplitude und zersetzen alle zwischen den Elektroden befindliche Moleculé, in der Weise daß der Wasserstoff des einen sich mit dem Sauerstoff des nächst folgendem verbindet, eins der Wasserstoffatome aber an der Kupferplatte aufsteigt und eins der Sauerstoffatome sich mit dem Zink

- 1) Mit einem ganz langen Draht würde man auch wohl einen Strom erhalten, da er wegen seiner großen Länge in jedem Augenblick eine beträchtliche Quantität von Bewegung abgibt.

verbindet. Es ist lebendige Kraft darauf verwendet, um dieses eine Molecül abzuschneiden, denn die übrigen gewinnen eben so viel bei der Vereinigung als sie bei der Trennung eingebüßt haben.

Bei dieser chemischen *Verbindung* entsteht aber keine Elektrizität, vielmehr wird der elektrische Zustand des Zinks und, auf der anderen Seite, der des Kupfers aufgehoben. Es ist lebendige Kraft in der Form von Wärme erzeugt, und eben so viel lebendige Kraft in der Form von Elektrizität vernichtet, neutralisirt worden. Allerdings müßte man auch den als Gas fortgegangenen Wasserstoff beachten, denn wir betrachten den Moment, da die Polarisation schon ihr Maximum erreicht hat.

Die longitudinalen Schwingungen oder, wenn man diese für zu hypothetisch hält, die Elektrizitätsschwingungen sind geschwächt, sind schwächer geworden als es mit den einander berührenden heterogenen Körpern verträglich ist, also leiden die einander tangirenden Stoffe nicht, sondern erneuern ihre Schwingungen. Eine Quantität Wasser ist aus dem Haarröhrchen fortgenommen, also wird dieselbe wieder hergestellt, und dieser Proceß wiederholt sich. Man sieht hieraus zugleich wie die Quantität der entbundenen Elemente, die Quantität der entwickelten Wärme und die Kraft des Stroms zu einander in festen aequivalenten Maaßen bestimmt werden können. Denn ein jedes Atom gebildetes Wasser giebt eine gleiche Quantität Wärme mittelst einer aequivalenten Quantität Elektrizität d. h. eine bestimmte Stromstärke.

18. Indem ich wünsche durch diese Auseinandersetzung meiner in der »Physiologie« aufgestellten Ansicht Andere zu veranlassen, ihre Gedanken klarer aufzufassen, zu berichtigen und weiter zu verfolgen, darf ich auch wohl hoffen, daß der um die Theorie der Wärme- und Elektrizitätsbewegung so hoch verdiente Prof. Clausius es mir nicht verargen werde, in einigen Punkten eine etwas andere Darstellung für die wahre ausgegeben zu haben, zumal ich doch nur wiederholte, was ich längst aussprach, was

bisher aber im Auslande unbekannt blieb. Wohl weiß ich, daß ich nur quantitative Andeutungen gegeben habe, aber ich glaube auch, daß diese den quantitativen Bestimmungen vorangehen müssen, ja schon manchmal auf Wege geführt haben, letztere leichter und besser zu bewerkstelligen.

Besonders auf dem Gebiet der Chemie möchte diese Vorstellung von dem Gleichgewicht und dem Schwingen der einzelnen Atome in den Moleculen sehr viel beitragen zur genaueren Auffassung der Begriffe von Affinität, Zerlegung und Verbindung der Stoffe<sup>1)</sup>; es möchte auch dadurch erklärt werden, wie bei erhöhter Elektricität und Wärme anfangs Verbindung, dann aber endlich immer Zerlegung hervorgerufen und nothwendig bedingt wird, was ich in meiner Abhandlung an manchen Beispielen nachgewiesen habe. Wie ich sehe ist auch Grove durch solche Betrachtungen dahin geführt worden, die Wärme- und Elektricitäts-Erscheinungen als Bewegungszustände anzusehen<sup>2)</sup>.

### V. Ueber Jod- und Bromaluminium; von Rudolph Weber.

Die Entstehung und die chemischen Eigenschaften des Jodaluminium wurden in einem Aufsätze, diese Annalen Bd. 101, S. 465, beschrieben. Die folgende Mittheilung enthält eine Ergänzung und Vervollständigung des dort berührten Gegenstandes und reiht sich unmittelbar an das Frühere an.

Hr. Prof. Magnus, welcher mir die damals mitgetheilten Versuche in seinem Laboratorium auszuführen gütigst gestattete, hat mir erlaubt die Untersuchung daselbst weiter

1) Man sehe meine Abhandlungen in den Verhandl. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Amsterdam, Bd. V, S. 199.

2) Grove, *Corrélation des forces p.* 79.

zu führen und mir dadurch die Gelegenheit zur Anstellung der folgenden Versuche gegeben.

Die Bildung des Jodaluminiums erfolgt wie damals besprochen durch directe Vereinigung von Jod und Aluminium bei erhöhter Temperatur in verschlossenen Röhren; diese Methode ist einfach, gefahrlos und gestattet die Bereitung der Verbindung in der für diese Versuche hinreichenden Menge. Dasselbe entsteht ferner durch Einwirkung von metallischem Aluminium auf Jodsilber, man bringt Aluminiumpulver mit Jodsilber in ein starkes gebogenes, an einem Ende geschlossenes, Glasrohr, schließt dann das andere Ende vor der Lampe. Beim Erwärmen erfolgt, sobald das Jodsilber zu erweichen beginnt, eine ziemlich heftige Reaction, das gebildete Jodaluminium sublimirt dabei theilweise in den kälteren Theil der Röhre, durch stärkeres Erhitzen entweicht dann der übrige Theil des gebildeten Jodids.

Das auf diese oder die andere Art bereitete Jodaluminium bildet, wenn es durch öftere Sublimation über metallischem Aluminium von freiem Jod befreit worden, eine schneeweiße krystallinische Masse die bei etwa  $185^{\circ}$  schmilzt, deren Siedepunkt aber höher als der des kochenden Quecksilbers liegt, es geräth in einer hinreichend weiten Röhre in kochendem Quecksilber nicht ins Sieden; es ist spröde und läßt sich an die inneren Wandungen einer Röhre in dünner Schicht angeschmolzen durch Klopfen davon leicht lösen.

In Schwefelkohlenstoff löst es sich ziemlich leicht auf, die Lösung raucht, wie zu erwarten, an der Luft stark. Der siedende Schwefelkohlenstoff löst beträchtlich mehr von der Verbindung als der kalte; aus der warm gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab.

Der leichten Zersetzbarkeit des Jodids wurde schon früher gedacht; es zieht aus der Luft begierig Wasser an, zerfließt, die Lösung bräunt sich wie wässerige Jodwasserstoffsäure. Beim Erhitzen an der Luft wird es zersetzt; auch ohne Mitwirkung der Feuchtigkeit, es scheidet sich dabei Jod aus, während Thonerde sich bildet. Leicht überzeugt man sich hiervon, wenn man in ein sorgfältig getrock-



netes Glasrohr Jodaluminium bringt und dann das vorher durch Ausziehen verengte Ende zuschmilzt, ohne die im Rohr enthaltene Luft merklich zu erwärmen. Schon bei der Schmelztemperatur beginnt die Ausscheidung des Jod, dieselbe wird in höherer Temperatur bedeutender. Oeffnet man das Rohr unter Quecksilber, so tritt von diesem ein dem absorbirten Sauerstoff entsprechendes Volumen in das Rohr. Der Dampf des Jodaluminiums ist sogar brennbar. Man schüttet zu diesem Versuche eine kleine Menge des Jodids in ein etwa  $1\frac{1}{2}$  Zoll langes unten geschlossenes Glasröhrchen, legt dies auf einen Drahttriangel und erhitzt mit einem Bunsen'schen Gasbrenner den offenen Theil der Röhre hinreichend stark, bringt dann das Jodid zum Sieden. Der austretende Dampf ist entzündlich und brennt mit schön orange rother Flamme; dabei beschlägt der Rand der Oeffnung mit weißer pulverförmiger Thonerde, während Joddämpfe entweichen.

Die leichtere Zersetzbarkeit durch den Sauerstoff der Luft erschwert sehr die Darstellung des Jodids im reinen Zustande, es ist nur von schneeweißer Farbe zu erhalten, wenn man es in einem verschlossenen Rohr wiederholt, mit metallischem Aluminium destillirt; bevor der Sauerstoff der eingeschlossenen Luft absorbirt, scheidet dasselbe beim Destilliren Jod aus, das dann durch das metallische Aluminium wieder gebunden wird.

Das Jodaluminium löst sich, wie schon früher mitgetheilt, in Wasser unter starker Erhitzung auf, die Lösung hinterläßt neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe verdampft einen weißen, öfter gelbweiß gefärbten Rückstand, welcher das Hydrat des Jodaluminiums darstellt. Um dasselbe von constanter Zusammensetzung zu erhalten, wurde reines Jodaluminium in Wasser gebracht und durch Abkühlung des Gefäßes mit kaltem Wasser die Erhitzung möglichst vermieden, die Flüssigkeit dann in ein Glasschälchen neben Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe gebracht. Nach Verlauf eines Tages war gewöhnlich der Inhalt des Schälchens erstarrt, derselbe wurde aufgelockert, mit einem klei-

nen Pistill zerdrückt und nach mehreren Tagen neben Schwefelsäure im verdünnten Raume gelassen. Die pulverförmige Masse wurde hierauf schnell in ein getrocknetes mit gut schließendem Kork versehenes Glasröhrchen gebracht, dieß mit seinem Inhalte gewogen und ein entsprechender Theil davon zur Analyse in Wasser gelöst. Jod und Thonerde wurden direct bestimmt, der Rest dann als Wasser angesehen. Die zu jeder Analyse dienende Substanz war besonders bereitet worden, auch hatten die einzelnen Proben sich verschieden lange Zeit in der Campane neben Schwefelsäure befunden.

Angew. Subst.	Jodsilber.	Thonerde.
1,391	1,892	0,147
1,556	2,105	0,170
0,892	1,209	0,101.

Hieraus berechnet:

Jod	1,022	1,137	0,653
Alum.	0,078	0,090	0,053
Wasser	0,291	0,329	0,186
	<u>1,391</u>	<u>1,556</u>	<u>0,892</u>

oder in 100 Theilen:

Jod	73,47	73,07	73,21
Alum.	5,61	5,81	6,02
Wasser	20,92	21,12	20,77
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Diese Zahlen führen nahe zu der Formel:



nach welcher die Zusammensetzung sich berechnen würde:

Jod	73,77
Alum.	5,30
Wasser	20,93
	<u>100,00,</u>

welche Zahlen von den gefundenen wenig abweichen.

Jodaluminiumhydrat bildet sich ferner durch Auflösen von Thonerdehydrat in Jodwasserstoffsäure. Kocht man frisch bereitetes fein zertheiltes Thonerdehydrat mit Jod-

wasserstoffsäure, so löst es sich zum größten Theile auf, die Lösung verdunstet neben Schwefelsäure zu einer Masse, die dem auf obige Weise bereiteten Hydrat ähnlich ist.

Von den Doppelverbindungen, welche Jodaluminium mit anderen Jodmetallen bildet, wurde die mit Jodkalium beschrieben. Dieselbe zeigte ein der entsprechenden Chlorverbindung analoges Verhalten, sie ist leicht schmelzbar und läßt sich ohne Zersetzung zu erleiden, weit über den Siedepunkt des Jodaluminiums erhitzen. Diese in höherer Temperatur stabilen Doppelsalze scheinen aber auf die Salze mit alkalischer Basis beschränkt zu seyn; ich versuchte das Barytdoppelsalz darzustellen und brachte trocknes, weißes Jodbarium, durch Lösen von Baryterde in Jodwasserstoffsäure, schnelles Abdampfen und Erhitzen bei möglichst vollständigem Luftausschlufs erhalten, in einer geschlossenen gebogenen Glasröhre mit Jodaluminium zusammen; beim Erhitzen schmolzen beide zusammen, in höherer Temperatur jedoch entwich das flüchtige Jodid und liefs einen Rückstand, der fast reines Jodbarium war, der sich bis auf einen geringen Rückstand in Wasser löste. Die Zusammensetzung der aufgelösten Verbindung gab:

$$\text{Ba} = 31,77$$

$$\text{J} = 67,00$$

$$\text{Al} = 0,72$$

---


$$99,49$$

es war also fast reines Jodbarium, dem einer geringen Menge Jodaluminium anhaftete.

Mit Jodsilber läßt sich das Jodaluminium zusammenschmelzen, in höherer Temperatur aber entweicht letzteres ebenfalls.

Analog dem Chloraluminium vereinigt sich das Jodaluminium mit Ammoniak; die Verbindung kann man nicht durch Erhitzen von dem Jodid in einem Strom von Ammoniakgas erhalten, da dieses bei Luftzutritt so leicht zersetzt wird. Ein etwa 2<sup>cm</sup> weites Glasrohr wurde durch Ausziehen an einem Ende verengt und an diesem Ende ein in eine Spitze ausgezogenes Glasrohr, in welche das Jodid

eingeschmolzen war, mittelst einer Kautschuckröhre luftdicht angeschlossen. Das Rohr wurde nun in einem pneumatischen Quecksilberapparat mit trockenem Ammoniak gefüllt und dann die Spitze des Röhrchens im Kautschuckrohre abgebrochen, so dafs das Jodaluminium sich jetzt in einer Atmosphäre von Ammoniak befand.

Anfangs geschah die Absorption sehr langsam, sie wurde durch sehr gelindes Erwärmen unterstützt. Das Jodaluminium zerfällt dann, wenn es 1 bis 2 Tage in der Atmosphäre von Ammoniak sich befunden, zu einem schneeweissen äufserst lockeren zarten Pulver, welches ein vielfach gröfseres Volumen als das Jodid einnimmt, und gewöhnlich die ganze Röhre erfüllt. Durch gelindes Erwärmen entweicht dann wieder ein Theil des absorbirten Gases; an der Luft dunstet es Ammoniak ab, in Wasser löst es sich nicht; beim Kochen mit Wasser scheidet sich die Thonerde vollständig aus, mit dem Wasserdämpfen entweicht zugleich noch viel Ammoniak. Ob die Verbindung sublimirbar ist, ist nicht versucht, da bei Gegenwart einer geringen Menge Feuchtigkeit und Luft eine Ausscheidung von Jod und eine Bildung von Jodstickstoff eintreten könnte. Aus dem Verhalten gegen Wasser geht hervor, dafs die Verbindung mindestens 1 Aequivalent Ammoniak enthält.

Eine Verbindung des Jodids mit Schwefelwasserstoff habe ich nicht erhalten können; als in dem beschriebenen Apparate das Jodid mit Schwefelwasserstoff in Berührung gebracht wurde, fand weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Erhitzen eine merkliche Absorption des Gases statt.

#### Bromaluminium.

Die Verbindung des Broms mit dem Aluminium und dessen chemisches Verhalten ist bisher wenig studirt worden. Möge das Folgende zur Charakteristik dieses Körpers beitragen, welcher durch sein ganzes Verhalten sich eng an die verwandten Verbindungen anreihet und nur wieder die grofse Analogie der Halogene in deren Verbindungen bezeugt.

Loewig erkannte die Bildung des Bromaluminiums auf dem von Oerstedt angedeuteten Wege; er fand, daß sich Bromaluminium bilde, wenn Bromdampf über ein glühendes Gemenge von Thonerde mit Kohle geleitet wird. Wasser zieht hieraus die Lösung des Bromaluminiums aus.

Einen anderen Weg zur Darstellung des Bromids schlug Berthelot <sup>1)</sup> ein, er beschreibt bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Bromide ein Hydrat des Bromaluminiums, das er durch Auflösen von Thonerde in Bromwasserstoffsäure und Verdampfen in Krystallnadeln erhalten hatte.

Ich habe mir dies Bromaluminium in wasserfreiem Zustande durch directe Vereinigung von Brom mit Aluminium bereitet. Läßt man zu Aluminiumpulver, das in einer Glasröhre sich befindet, Brom in kleinen Mengen treten, indem man einen Tropfen Brom an den Wandungen der schräg gelegten Röhre langsam herabfließen läßt, so vereinigt es sich mit dem Metalle unter Feuererscheinung, das gebildete Bromid verdampft dabei theilweise, besonders wenn man das Brom in zu großer Menge zu dem Aluminium treten läßt. Zweckmäßig dürfte folgende Methode zur Bereitung des Bromids seyn. Eine Glasröhre von 7 bis 8 Zoll Länge wird an einem Ende verschmolzen, in der Mitte gebogen das Aluminiumpulver hineingeschüttet, und das untere Ende der Röhre in trocknen Sand gesteckt; darauf mit einer Pipette mit feiner Oeffnung chlorfreies Brom in kleinen Parthien in die Röhre gebracht, so daß es langsam an den Wänden herunterfließend zu dem Aluminium tritt. Der Sand bewirkt dann gewöhnlich eine vollständige Condensation des gebildeten Bromids. Das Rohr wird nur vor der Lampe geschlossen, das Product in dem anderen Schenkel der Röhre überdestillirt und so oft zurückgegossen, als es noch durch Brom gefärbt ist. Ein kleiner Ueberschuß von metallischem Aluminium ist für Herstellung eines reinen, farblosen Products unerläßlich.

Im reinen Zustande ist das Bromaluminium vollkommen

1) *Ann. Chim. et Phys. T. 44, p. 394.*

farblos, es ist durch Sublimation in einem Aggregate von glänzenden Blättchen zu erhalten, ist weicher als das Jodid.

Es schmilzt bei etwa  $90^{\circ}$  zu einer wasserhellen, beweglichen Flüssigkeit, die bei etwa  $265$  bis  $270^{\circ}$  C. siedet. Durch den Sauerstoff der Luft wird es wie das Jodid beim Erhitzen zerlegt, es kann daher nur farblos durch Destillation über Aluminiumpulver erhalten werden. Interessant ist seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff, welche Flüssigkeit das Bromaluminium noch leichter als das Jodid zu lösen scheint. Diese Lösung raucht sehr stark an der Luft. Eine Analyse, durch welche ich mich hauptsächlich von der Reinheit des Products überzeugen wollte, gab 89,64 Proc. Brom, während die Formel  $AlBr_3$  89,77 Proc. erfordert. Das fernere Verhalten des Bromids ist dem des Jodids sehr ähnlich, es löst sich unter Erwärmung in Wasser, welche Lösung unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure anfangs nadelförmige Krystalle ausscheidet, dann aber zu einer weissen Masse erstarrt. Dieselbe wurde wie die entsprechende Jodverbindung öfter ungerührt zerdrückt, und nachdem sie dann noch mehrere Tage neben Schwefelsäure gestanden analysirt, wobei wie bei der Analyse der Jodverbindung verfahren wurde. Drei Proben zu verschiedenen Zeiten dargestellt gaben:

Substanz.	Bromsilber.	Thonerde.
0,804	1,201	0,117
0,926	1,380	0,130
1,362	2,036	0,203.

Hieraus folgt:

Brom	0,511	0,587	0,866
Alum.	0,063	0,069	0,108
Wasser	0,230	0,270	0,388
Subst.	0,804	0,926	0,362

oder in 100 Theilen:

Brom	63,55	63,41	63,60
Alum.	7,74	7,47	7,93
Wasser	28,71	29,12	28,47
	100,00	100,00	100,00.

Diese Zahlen stimmen hinreichend mit der Formel:



welche erfordert:

Brom	63,94
Alum.	7,29
Wasser	28,77
	<hr/> 100,00

Mit Bromkalium giebt das Bromid eine Doppelverbindung, welche den entsprechenden Jod- und Chlorverbindungen analog in deren Eigenschaft und Zusammensetzung sich verhält. In einer verschlossenen Röhre wurde Bromaluminium mit Bromkalium zusammengeschmolzen, der Ueberschuß des ersteren durch verstärkte Hitze ausgetrieben und wie die Jodverbindung analysirt. Es ergab dabei:

Substanz	1,320	1,163
Bromsilber	2,564	2,272
Thonerde	0,191	0,165
Schwefels. Kali	0,321	0,260.

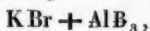
Hieraus:

Brom	1,091	0,966
Aluminium	0,101	0,088
Kalium	0,144	0,116
	<hr/> 1,336	<hr/> 1,170

oder in 100 Theilen:

Brom	82,67	83,12
Aluminium	7,70	7,55
Kalium	10,92	10,03
	<hr/> 101,29	<hr/> 100,70.

Diese Zahlen rechtfertigen die Formel:



welche erfordert:

Brom	82,78
Alum.	7,08
Kalium	10,14
	<hr/> 100,00.

Das Bromid absorhirt ferner Ammoniak, es wurde auch hier wieder der oben beschriebene Apparat angewendet,

welcher sehr gut den Gang der Absorption verfolgen läßt; dieselbe erfolgte anfangs langsam, nach 1 bis 2 Tagen war aber eine reichliche Menge des Gases absorbiert. Das Bromaluminium schwillt dann wie das Jodaluminium stark auf und zerfällt zu einem lockeren weissen Pulver. Durch Erwärmen verliert es Ammoniak, dasselbe wird nach dem Erkalten wieder aufgenommen. An der Luft dunstet es Ammoniak ab. Erhitzt man es in einem unten zugeschmolzenen Glasrohre, dessen anderes Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, so entweicht aus dieser sehr viel Ammoniak, die Masse schmilzt nicht, aber es sublimirt, ohne dafs ein beträchtlicher Rückstand bleibt eine weisse Verbindung, welche in Wasser gebracht sich nicht löst, beim Kochen mit Wasser Thonerde vollständig ausscheidet, während noch freies Ammoniak mit den Wasserdämpfen entweicht. Die sublimirte Verbindung enthält demnach mindestens 1 Aequivalent Ammoniak, die pulverförmige ist jedenfalls daran noch reicher.

Das Bromaluminium absorbiert Schwefelwasserstoff. Der Apparat, welcher zu den Ammoniakabsorptionen gedient hatte, wurde mit trockenem Schwefelwasserstoff gefüllt. Das Bromaluminium war auf der innern Wand des Röhrchens vertheilt. Die Absorption geschah sehr langsam, das Rohr wurde zuweilen gelinde erwärmt; erst nach mehreren Tagen schien dieselbe vollendet. Die Masse war gelblich weifs gefärbt, schmelzbar und entwickelte bei stärkerem Erwärmen einen Theil des absorbierten Gases, das nach erfolgtem Erkalten nach längerer Zeit wieder aufgenommen wurde. Diefs Gas über Quecksilber aufgefangen und mit der Lösung eines Bleisalzes in Berührung gebracht, wurde davon unter Ausscheidung von Schwefelblei fast vollständig absorbiert. Es besteht demnach eine Verbindung des Bromids mit Schwefelwasserstoff als Analogon der von Wöhler entdeckten Verbindung des Chlorids mit diesem Gase.



VI. *Notiz über das Chloraluminium;*  
*von Rud. Weber.*

Die Verbindungen des Jods und Broms mit dem Aluminium lassen sich bei gehöriger Vorsicht der Bereitung als schneeweiße krystallinische Producte erhalten, die indessen durch die geringste Menge freien Jods oder Broms intensiv gefärbt werden. Das freie Jod und Brom hängt den Verbindungen sehr hartnäckig an und läßt sich nicht wohl durch Erwärmen entfernen, sondern nur durch Sublimation über metallisches Aluminium; die Farbe des Chloraluminiums wird verschieden beschrieben, grünlich gelb, citronengelb, schwefelgelb, gelblich weiß. Die weißgefärbten Jod- und Bromverbindungen lassen aber wohl vermuthen, daß auch das Chlorid farblos sey und daß geringe Mengen einer fremden Beimengung die Farbe desselben bedinge. Ich habe einige Versuche hierüber ausgeführt, welche, wie ich hoffe, diese Vermuthung rechtfertigen.

Die geringe Menge des Chloraluminiums, welche ich für diese Versuche bedurfte, habe ich mir durch directe Vereinigung von Chlor und Aluminium bereitet. Aluminium wurde in einer Kugelhöhre in einem Strome trocknen Chlorgases erwärmt, das gebildete Chlorid war gelb gefärbt. Dasselbe wurde in eine unten verschlossene Glasröhre, welche in der Mitte gebogen war, geschüttet, Aluminiumpulver hinzugefügt und das andere Ende der Röhre nun auch vor der Lampe geschlossen. Es ist für diese Versuche eine bleifreie, weiße, also möglichst eisenfreie Glasröhre nöthig.

Das Chloraluminium schmilzt bekanntlich nicht in kleinen Massen, sein Siedepunkt liegt unter gewöhnlichem Drucke etwas höher als der Schmelzpunkt. Es wurde deshalb das Rohr an einem Ende in einer Holzklammer befestigt und der übrige Theil der Röhre mit einem Gasbrenner stark erhitzt, dann auch das Gemisch des Chlorids mit

dem Metallpulver erwärmt. Unter dem so vermehrten Drucke kann man nun leicht das Chlorid selbst in kleinen Massen schmelzen, letzteres ist für das Gelingen der Operation unerlässlich.

Die gelbliche Flüssigkeit wird nun in Berührung mit dem Metallpulver mehr und mehr entfärbt, man erhält das Gemisch einige Zeit flüssig und erwärmt dann stärker bis zur Sublimation. Gewöhnlich ist dann schon das Chlorid farblos; sollte dieß noch nicht vollkommen der Fall seyn, so schneidet man die Röhre auf, bringt etwas neues Aluminiumpulver in dieselbe, verschmilzt wieder und wiederholt obigen Proceß. Man erhält dann das Chlorid als schneeweißes Sublimat, das unter bewandten Umständen zu einer größeren Menge zusammengeschmolzen, eine rein weiße Masse darstellt. Ich habe diesen Proceß öfter mit gleichem Erfolge wiederholt und auch eine Analyse dieser weißen Substanz ausgeführt; es ergab sich aus 0,503 Grm. der Verbindung 1,613 Chlorsilber, welchem 0,3985 Chlor entsprechen, während nach der bekannten Formel 0,400 Chlor darin enthalten seyn müßten.

Es ist nicht allgemein anzugeben, wodurch in den verschiedenen Fällen das Chlorid gefärbt ist, es ist sicher anzunehmen, daß die Färbung verschiedene Ursachen haben kann. Ich vermuthete, daß ein Ueberschuß von Chlor, der bei der Bereitung des Chlorids vorhanden, demselben anhafte und es etwas färbe, brachte deshalb farbloses Chloraluminium in ein durch Ausziehen verengtes Reagenzröhrchen, welches vorher mit trockenem Chlor gefüllt war, verschmolz die Oeffnung und sublimirte dann das Chlorid in der Chloratmosphäre. Es färbte sich dabei nur wenig. Bei der Bereitung kann dem Chlorid wohl etwas Eisenchlorid beigemengt seyn; dieß tingirt allerdings sehr stark, auch das von mir benutzte Aluminium enthielt Eisen. Das gelbe Chlorid reagirte auch stark auf Eisen, das gereinigte, weiß, kaum. Eisenchlorid könnte also in vielen Fällen das färbende Princip seyn, allein es ist sicher nicht das einzige, ich vermuthe aus einigen vorläufigen Versuchen, daß auch

noch andere Verbindungen ihre Rolle spielen, mit deren Studium ich jetzt eben beschäftigt bin.

Auch diese Versuche liefern wiederum einen Beleg für die große Analogie, welche die Halogene in ihren entsprechenden Verbindungen so vielfach auszeichnet.

Die Verbindungen des Chlors, Broms und Jods mit dem Aluminium sind sehr ähnlich in ihrem physikalischen Verhalten, sie sind farblos, schmelzbar, flüchtig, die Bromverbindung ist am schmelzbarsten, ihr Schmelzpunkt liegt unter  $100^{\circ}$ ; das Chlorid ist von diesen das flüchtigste, es siedet nach Liebig <sup>1)</sup> zwischen  $180$  bis  $185^{\circ}$ , der Siedepunkt des Bromids liegt nach meiner ungefähren Bestimmung bei  $265$  bis  $270^{\circ}$ , der des Jodaluminiums aber am höchsten, über dem Siedepunkte des Quecksilbers.

In Schwefelkohlenstoff lösen sich die Brom- und Jodverbindungen leicht auf, das Chlorid dagegen nur wenig, selbst kochender Schwefelkohlenstoff nimmt nur wenig davon auf.

In ihren chemischen Verhältnissen zeigen diese drei Haloidsalze eine überraschende Aehnlichkeit, v. Bonsdorff <sup>2)</sup> fand  $12\text{H}$  in den neben Schwefelsäure erhaltenen Krystallen des Chloridhydrats, eine Formel, welche auch die Zusammensetzung der Hydrate des Jodids und Bromids repräsentirt.

Auch in den alkalischen Doppelsalzen findet sich ähnliches Verhalten und analoge Zusammensetzung. Aehnlich auch ist das Verhalten der drei Verbindungen gegen Ammoniak.

1) Ann. Pharm. Bd. 17, S. 43.

2) Pogg. Ann. Bd. 27, S. 279.

## VII. Schallgeschwindigkeit in Metallen.

In einer neueren Arbeit, von der wir nächstens einen ausführlicheren Auszug mittheilen werden, hat Hr. A. Masson folgende Werthe für die Schallgeschwindigkeit in den Metallen gefunden. Die Geschwindigkeit in der Luft = 333 Met. bei 0° ist dabei als Einheit angenommen:

Blei, reines	3,976
Gold, reines	6,27
Kadmium	7,55
Zinn	7,953
Silber	7,957
Platin	8,41
Palladium	9,81
Messing	10,48
Zink	11,14
Kupfer	11,52
Kobalt	14,23
Stahl	14,88
Nickel	14,98
Eisen	15,108
Aluminium	15,375.

(*Cosmos X*, p. 425 — wo indeß nicht gesagt ist, für welche Temperaturen diese Zahlen gelten).

VIII. *Ueber die krystallographischen und chemischen Beziehungen von Augit und Hornblende, sowie von verwandten Mineralien; von C. Rammelsberg.*

Einleitung.

Zwei Gruppen giebt es unter den Mineralien, denen an Verbreitung, mithin an Wichtigkeit für die Kenntniß krystallinischer Gesteine, alle übrigen weit nachstehen: *Feldspath* und *Augit*.

*Feldspath* ist die gemeinschaftliche Bezeichnung für gewisse Doppelsilicate, deren Form und Mischung sie als zusammengehörig erscheinen läßt. Was ihre Form betrifft, so sind sie *isomorph* in dem Sinne, wie er stets und ausschliesslich genommen werden muß.

Die krystallographische Eigenthümlichkeit eines Körpers beruht 1) auf der unveränderlichen Neigung seiner Flächen gegen einander, und 2) auf dem physikalischen Gegensatz des Gleichartigen und Ungleichartigen, welcher das *mathematisch* Denkbare auf das Maafs des *krystallonomisch* Möglichen zurückführt. Es ist eines der größten Verdienste von Weifs, den Begriff der *Axen* in die Wissenschaft eingeführt zu haben, als Linien oder Richtungen, welche gleichartige Begränzungselemente des Krystalls treffen, und, indem sie den Symmetrieverhältnissen desselben angepaßt sind, ein vortreffliches Mittel abgeben, den gegenseitigen Zusammenhang der Flächen zu erkennen. Denn bei der größten Manchfaltigkeit der äusseren Erscheinung, welche die Krystalle *einer* Substanz darbieten können, bleibt das rationale und einfache Verhältniß der Parameter für die sogenannten sekundären Flächen der Grundstein aller Combinationen, und jede neue Fläche, welche das Auge des späteren Beobachters an einer derselben auffindet, reiht sich ungezwungen den bekannten an, und dient dem Gesetz

von der Proportionalität der Axen zur Bestätigung, so dafs sie, bevor sie noch gefunden wurde, schon krystallonomisch möglich war, und nur eine Lücke in der Krystallreihe ausfüllt.

Wenn das, was auf diese Art für die Krystalle eines Körpers gilt, sich nicht blofs in Bezug auf die Symmetrieverhältnisse, sondern auch mit numerischer Gleichheit, betreffs der Parameter, an denen eines anderen, chemisch verschiedenen, wiederholt, so sind beide Körper *isomorph*, und jede Fläche, welche bei dem einen auftritt, ist bei dem anderen, falls man sie nicht beobachtet, doch krystallonomisch möglich. Hierin allein liegt das Wesen der *Isomorphie*, jener ebenso wichtigen als für den Forscher anziehenden Erscheinung, welche die Form mit der chemischen Natur in Beziehung setzt, und der Chemie und Mineralogie seit ihrer Erkenntniß die wichtigsten Dienste geleistet hat.

Ist die Isomorphie, atomistischer Anschauungsweise gemäß, eine Folge von gleichartiger Gruppierung der Atome von chemisch verschiedener Materie, so scheint sie doch nicht nothwendig an eine gleiche Constitution der Atome, wenn diese, wie in den meisten Fällen, zusammengesetzt sind, gebunden zu seyn. Zwar findet man die schönsten und zahlreichsten Beispiele von Isomorphie bei Körpern von analoger Zusammensetzung, allein auch die Zahl derjenigen vermehrt sich, wo Uebereinstimmung im Bau und in den Dimensionen der Krystalle an Körpern auftritt, deren Constitution sehr verschieden ist. Hierzu kommt, dafs auch *einfache* Körper isomorph sind, bei denen ja von einer Constitution, d. h. Anordnung heterogener Atome, nicht die Rede seyn kann.

Die Feldspathgruppe ist ein Beweis des eben Gesagten. Ihre Glieder sind isomorph, wenngleich eines der wichtigsten, der Orthoklas, in seinen Symmetrieverhältnissen von den übrigen etwas abweicht, so dafs er von den Mineralogen dem zwei- und eingliedrigen System angereiht wird <sup>1)</sup>.

- 1) Es geschieht dies hauptsächlich wegen der Rechtwinkligkeit seiner beiden Hauptsplaltungsflächen, denn in seinem verticalen Prisma, dessen

ihre Zusammensetzung, einfacher als die vieler anderen Silicate, ist durch zahlreiche Untersuchungen so bekannt, daß kein Zweifel daran bleibt. Deshalb ist die Feldspathgruppe für die Lehre von der Isomorphie besonders wichtig, um so mehr, als in ihr beide Modificationen derselben auftreten, welche zuvor angedeutet wurden. Erstens nämlich die Isomorphie von Verbindungen, die eine gleiche Anzahl von Atomen, in gleicher Weise verbunden, enthalten, d. h. *von Verbindungen von gleicher Constitution*: Orthoklas und Albit, sowie in den übrigen Gliedern in den Schwankungen der relativen Mengen der Monoxyde (Kalk und Alkalien) ausgesprochen. Zweitens aber die Isomorphie von *stöchiometrisch ungleichen Verbindungen*, insofern bekanntlich bei gleicher Menge der Basen sich die Kieselsäure in den einzelnen Gliedern = 2:3:5:6 verhält, und der Orthoklas und Albit, obwohl sie doppelt soviel Säure enthalten als der Labrador, und dreimal soviel als der Anorthit, dennoch mit beiden vollkommen isomorph sind.

Gewiß ist es eine sehr merkwürdige Erscheinung, daß dieses Verhältniß auch in anderen großen Mineralgruppen isomorpher Glieder wiederkehrt. In der *Turmalin*gruppe finden wir neben der Isomorphie stöchiometrisch gleicher Verbindungen, welche sich in dem Alterniren der Monoxyde, der Sesquioxyde, der beiden Säuren äußert, gleichzeitig, und in viel höherem Grade als beim Feldspath, die Isomorphie stöchiometrisch ungleicher Verbindungen in den von mir gefundenen fünf Abtheilungen, so daß diese Art der Isomorphie die erste gleichsam beherrscht, oder als eine

beide Flächen physikalische Differenz zeigen, bewahrt er den eingliedrigen Charakter aller übrigen Feldspäthe. Er steht offenbar an der Gränze beider Systeme. Sein Zusammenhang mit den eingliedrigen Feldspäthen wird durch den *Mikroklin* Breith. vermittelt, der in den Spaltungsrichtungen nur um 22' vom Orthoklas abweicht, dessen spec. Gewicht (2,58 bis 2,60) wenig größer als das von jenem (2,55) ist, und der chemisch mit diesem ganz übereinstimmt, insofern die Varietät von Arendal ein reiner Kalifeldspath, die des norwegischen Zirkonsyenits dagegen ein Kali-Natronfeldspath mit 2 At. Kali gegen 3 At. Natron ist, wie mancher glasige Feldspath

höhere allgemeinere Stufe erscheint. Unzweifelhaft wird die Gruppe der *Glimmer*. wenn sie krystallographisch und chemisch besser gekannt sein wird, sich in analoger Weise verhalten.

Größere Schwierigkeiten als beim Feldspath treten uns entgegen, wenn wir versuchen, die zahlreichen und mehrfach benannten Mineralien krystallographisch und chemisch in Einklang zu bringen, deren wichtigste Repräsentanten *Augit* und *Hornblende* sind, und welche ich im Folgenden als Glieder der *Augitgruppe* bezeichnen will.

Die *krystallographischen* und physikalischen Beziehungen dieser beiden Mineralien sind von den Mineralogen immer mit großer Aufmerksamkeit verfolgt worden, und wir verdanken G. Rose <sup>1)</sup>, Haidinger <sup>2)</sup> und Weifs <sup>3)</sup> wichtige Arbeiten über diesen Gegenstand. Nachdem der Letztere die Abhängigkeit der Formen von *Augit* und *Hornblende* ausgesprochen hatte, wies G. Rose dieselbe für die einzelnen Flächen nach, ja er erklärte, daß trotz der verschiedenen Spaltbarkeit ihrer Vereinigung in *eine* Gattung von krystallographischer und physikalischer <sup>4)</sup> Seite nichts entgegenstände, wenngleich die Flächen des einen noch nie bei dem anderen bemerkt worden seien.

Dieser Ansicht gemäß betrachtete er auch die so merkwürdigen regelmäßigen Verwachsungen von *Augit* und *Hornblende*, die von ihm zuerst in den grünen Schiefen des Urals, später auch in vielen anderen Gesteinen entdeckten *Uralite*, jene Krystalle *von der äußeren Form des Augits und mit den Spaltungsflächen der Hornblende*, welche oft einen Kern von *Augit* einschließen; ferner die Verwachsung beider im *Smaragdit*, die von Köhler bemerkte des *Diallags* von der Baste mit *Hornblende*, wo aber immer beide Mineralien die ihnen zukommende Spaltbarkeit zeigen, so wie

1) Diese Ann. Bd. 22, S. 321. Bd. 27, S. 97. Bd. 31, S. 609.

2) Sitzungsber. d. VVien. Akad. 1855, Oktober.

3) Abhandl. der Berliner Akad. 1821 u. 22, S. 214. 1825, S. 181.

4) Haidinger's Untersuchungen über die verschiedene Lage der Elasticitätsaxen bei beiden Mineralien sind von späterem Datum.



die großen Augitkrystalle von Arendal, deren Horizontalzone mit Hornblendekrystallen in paralleler und correspondirender Stellung bedeckt ist.

Als er später Augitkrystalle von Arendal fand mit den Spaltungsflächen der Hornblende, und auf ihren Prismenflächen drusig durch das oft sich wiederholende Hervortreten von Hornblendeprismen, welche aber nicht der Fläche aufgewachsen, sondern deren Masse oft tief ins Innere dringt, wie dies auch bei dem Augit vom Baikalsee ähnlich vorkommt, so wurde die Idee einer *Umwandlung* des Augits in Hornblende für die Uralitbildung wahrscheinlich, und wenn dies der Fall wäre, so müßten beide Mineralien zwei verschiedene Gattungen seyn.

Eine Reihe anderer Mineralien, offenbar zur Augitgruppe gehörig, ist nach und nach bekannt geworden, obwohl man nicht immer über ihre Form oder ihre Zusammensetzung im Klaren war.

*Hypersthen* und *Diallag* (Broncit) reihen sich dem Augit unmittelbar an; nur tritt bei ihnen die Spaltbarkeit nach dem rhombischen Prisma in den Hintergrund, während die nach der einen oder anderen Hexaëdfläche überwiegt.

*Akmit*, in der äußeren Form, Zwillingsbildung und Spaltbarkeit dem Augit gleich.

*Aegirin* <sup>1)</sup>, nach Breithaupt von der Form des Augits und in der Spaltbarkeit dem Hypersthen ähnlich, nach G. Rose aber auch nach dem Augitprisma sehr gut spaltbar.

*Kieselmanganerz* (Mangankiesel, Pajsbergit, Fowlerit) hielt man lange für ganz übereinstimmend mit dem Augit, bis Dauber zeigte, daß sie *eingliedrige* Krystalle bilden, von denen wir jedoch weiterhin nachweisen werden, daß sie trotzdem mit dem Augit isomorph sind.

*Babingtonit*, ein seltenes Mineral, von Levy auf Hornblende von Arendal entdeckt, hat, wie Dauber zeigte, genau die Form des vorigen.

1) Nicht der Aegirin Esmark's und Tamnau's, der Hornblende ist, sondern der von Wallmark und A. Erdmann, S. Scheerer in d. Ann. Bd. 61, S. 543 und Breithaupt Bd. 80, S. 314. G. Rose Mineralsystem S. 76.

*Spodumen* hat nach Dana's und meinen Untersuchungen<sup>1)</sup> die Form und die Spaltbarkeit des Augits.

Minder zahlreich sind die Substanzen, welche die Form oder Structur der Hornblende haben.

*Anthophyllit*, bei dem die Spaltbarkeit nach dem Hornblendeprisma von der nach der einen Hexaëdfläche weit übertroffen wird.

*Arfvedsonit*, genau von der Struktur der Hornblende.

Endlich dürfen wir des in chemischer Hinsicht einfachsten Gliedes der ganzen Gruppe, des *Tafelspaths* oder *Wollastonits*, nicht vergessen. Während seine Mischung ihn längst neben den Augit stellte, schienen seine seltenen Krystalle nicht mit der Form desselben übereinzustimmen. Wir werden jedoch weiterhin zu zeigen suchen, dafs auch er mit dem Augit isomorph ist.

Die Krystallform und die Structur aller dieser Substanzen sind also der Art, dafs sie in eine grofse isomorphe Gruppe gebracht werden können. Wie steht es aber mit ihrer chemischen Zusammensetzung? Hier standen einer Vereinigung bis jetzt die gröfsten Schwierigkeiten im Wege, und trotz aller Vermuthungen und Hypothesen wollte es nie gelingen, auch nur Augit und Hornblende als analog construirte Glieder hinzustellen. Die *hellen*, zum Theil durchsichtigen Augite (*Diopsid*) und die hellen durchsichtigen Hornblenden (*Tremolit*, *Strahlstein*) sind Silicate von Monoxyden: Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul. Die *dunklen*, scheinbar schwarzen, d. h. intensiv gefärbten, aber oft gerade bestkrystallisirten Augite und Hornblenden enthalten jedoch aufser jenen Bestandtheilen *Thonerde*, und mit steigender Menge derselben, die namentlich in Hornblenden oft 10 Proc. überschreitet, sinkt der Säuregehalt von fast 60 auf weniger als 40 Proc. herab. Wie sollte man eine analoge Constitution für thonerdefreie und thonerdehaltige Augite, für thonerdefreie und thonerdereiche Hornblenden sich denken? *Bonsdorff* sprach zuerst die Vermuthung aus, die Thonerde sey nicht als Basis, sondern wie in den Alu-

1) Vergl. diese Ann. Bd. 85, S. 544.

minaten (Spinell) als Säure vorhanden, und ersetze die Kieselsäure. Wenn man nun bei Berechnung der Analysen thonerdehaltiger Augite oder Hornblenden diese Annahme zum Grunde legte, so kam zwar selten dasjenige stöchiometrische Verhältniß *genau* zum Vorschein, welches die thonerdefreien Abänderungen gegeben hatten, gewöhnlich aber eine Approximation, so daß man den Mangel an Uebereinstimmung in den unvermeidlichen Fehlern der Versuche gleichwie in der abnormen Beschaffenheit des Materials begründet finden konnte.

Indessen war hiermit im besten Fall noch wenig gewonnen; die eigentliche Schwierigkeit blieb ungelöst.

Nach den schönen Untersuchungen H. Rose's sind die *thonerdefreien Augite Bisilicate*,  $R^3 \ddot{Si}^2$ , und stimmen mit dem Hypersthen und Diallag, die auch oft keine oder äußerst wenig Thonerde enthalten, so wie mit dem Kieschnangan (Manganaugit) und dem Wollastonit stöchiometrisch genau überein.

Die *thonerdefreien Hornblenden* waren insbesondere von Bonsdorff untersucht worden. Seine Analysen, gleichwie einige neuere, hatten das Resultat geliefert, daß der Sauerstoff der Kieselsäure mehr als das Doppelte von dem der Basen beträgt; sie wurden von ihm als Verbindungen eines Atoms *Bisilicat* mit einem Atom *Trisilicat*,  $R \ddot{Si} + R^3 \ddot{Si}^2$ , betrachtet, gemäß dem Sauerstoffverhältniß  $4:9 = 1:2\frac{1}{3}$ . Die Verschiedenheit einer solchen Verbindung von einem reinen Bisilicat ist allerdings nicht groß, doch würde sie, begründet, einer Vereinigung von Augit und Hornblende, auch nur ihrer Isomorphie, wofür die Krystallform beider so klar und überzeugend spricht, durchaus hinderlich seyn, wenn nur die zuverlässigsten Hornblendeanalysen wirklich immer auf jenes stöchiometrische Verhältniß führten. Schon vor längerer Zeit hat aber Arppe darauf aufmerksam gemacht, daß dieß nicht der Fall sey, und ich habe wiederholt <sup>1)</sup> durch Berechnungen dargethan, daß in den vorhan-

1) Suppl. zu meinem Handwörterbuche der chemischen Mineralogie.

denen Hornblendeanalysen der Sauerstoff der Säure das 2,1 bis 2,5 fache von dem der Basen ist, bald also fast auf ein reines Bisilicat, bald auf eine gröfsere Menge Trisilicat führt, so dafs man, diese Abweichungen der Analysen als in der Natur begründet ansehend, die Hornblenden mit  $m R \ddot{S}i + n R^3 \ddot{S}i$  bezeichnen müfste.

Wenn man überhaupt, wie ich es gethan habe, alle einigermassen brauchbaren Analysen beider Mineralien der Berechnung unterwirft, so findet man einerseits Augite, welche die Hornblendeformel, und Hornblenden, welche die Augitformel geben, einen Punkt, den ich gleichfalls mehrfach hervorgehoben habe. Zu den ersteren gehören: der schwarze krystallisirte Augit vom Taberg, der, selbst wenn man den Verlust von 2 Proc. in der sauerstoffreichen Talkerde erblickt, das Sauerstoffverhältnifs von Basen und Säure gleich 1:2,14 giebt; der schwarze Augit vom Laacher See nach G. Bischof mit dem Verhältnifs 1:2,2; der aus Basalttuff von Pico nach Hochstetter = 1:2,33; der krystallisirte schwarzbraune Augit von Pargas nach Nordenskiöld sogar = 1:2,55, von denen die drei letzten thonerdehaltig sind. Hornblenden, die der Analyse gemäfs als Bisilicate erscheinen, finden sich nur unter den thonerdehaltigen, z. B.

Faymont, Vogesen, Delesse	1:2,12
(Hudsonit) Cornwall, New-York, Smith u. Brush	1:2,11
Pargas, Finnland, Hisinger	1:2,13
Aetna (Mascali) Sart. v. Walt.	1:2,09
Aetna (Zoccolaro) "	1:2,13
Härtlingen, Westerwald, R.	1:2,05

Wer möchte nicht vermuthen, dafs alle diese Hornblenden blofse Bisilicate sind?

Auf die vorhandenen Untersuchungen gestützt, erschien es mir daher glaublich, dafs Bisilicate und Trisilicate unter Umständen isomorph seyn könnten, hatte ich doch selbst in den Turmalinen eine solche Verschiedenheit des einen Gliedes des Doppelsilicats gefunden. Eine solche Vorstellung erhielt eine Stütze in der wichtigen Beobachtung von

Mitscherlich und Berthier, welche von G. Rose und von mir bestätigt wurde, daß Hornblende nach dem Schmelzen als Augit krystallisirt. Da keine Ausscheidung einer anderen Verbindung, eines Trisilicats etwa, dabei stattfindet, so mußte man, den chemischen Unterschied zwischen Augit und Hornblende vorausgesetzt, eine Umwandlung dieser in jenen, d. h. die Isomorphie von Bi- und Trisilicaten annehmen.

Dies war der bisherige Stand unserer Kenntnisse von der chemischen Natur zweier der wichtigsten Mineralien. Er war, das muß man zugeben, nicht befriedigend; die vorhandenen Analysen der Hornblenden zeigten unter sich große Verschiedenheiten, und streiften, so zu sagen, so oft an die reine Bisilicatzusammensetzung des Augits, daß ich sie zu prüfen beschloß. Hierzu bewog mich vor Allem die Ueberzeugung, daß Versuche, welche so geringe Abweichungen von dem einfachen Sauerstoffverhältniß der Bestandtheile  $= 1:2$  *beweisen* sollen, einen ungewöhnlichen Grad von Genauigkeit besitzen müssen, der bei der Vielzahl der Manipulationen, wie sie die Analyse der fraglichen Mineralien mit sich bringt, selbst bei tadellosem Material, schwer zu erreichen ist.

Dazu kam die Frage, ob die bisherigen Untersucher nicht einige wichtige Punkte übersehen hätten? Sind Alkalien in manchen Hornblenden enthalten, wie Einige angegeben haben; ist das Eisen, welches man bisher ohne weiteres als Oxydul in Rechnung brachte, nicht theilweise als Oxyd vorhanden, und darf man bei der Schwierigkeit, Thonerde von Talkerde zu trennen, das Vorhandenseyn und die Menge jener unbedenklich als richtig voraussetzen?

Der Verlauf dieser Arbeit wird zeigen, daß meine Zweifel begründet waren, daß alle thonerdehaltigen Hornblenden Kali und Natron, Eisenoxydul und Oxyd enthalten. Aber selbst die reinsten durchsichtigen Hornblenden, die Tremolite und Strahlsteine, in denen solche Bestandtheile nicht oder kaum vorkommen, gaben neue überraschende Resultate. In dem Bestreben, alle Glieder der großen Au-

gitgruppe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen, habe ich denn auch thonerdehaltige Augite, den Akmit, Babingtonit, Aegirin, Arfvedsonit, von neuem untersucht, und werde darthun, dafs bei keinem derselben die chemische Natur bisher richtig erkannt war. So sind denn leider alle bisherigen Analysen der Hornblenden nicht geeignet, ein richtiges Bild von der chemischen Natur des Minerals zu geben, alle Formeln, die man darauf gebaut hat, sind falsch; Augit und Hornblende sind chemisch ebenso eng verbunden, als in ihren Krystallformen.

Da es bei Untersuchungen, wie die vorliegende, vor Allem auf die Auswahl von geeignetem und reinem, zum Theil seltenem Material ankommt, so wäre es mir nicht möglich gewesen, der Arbeit die Ausdehnung zu geben, die sie erlangt hat, wenn nicht meine Freunde, die HH. G. Rose und Krantz, mich auf das freigebigste unterstützt hätten.

Die Arbeit zerfällt in einen krystallographischen und einen chemischen Theil, die, der leichteren Uebersicht wegen, gesondert sind.

#### Vergleichung der Krystallformen der Glieder der Augitgruppe.

##### I. Wollastonit.

Krystalle von Wollastonit haben Brooke, Phillips und v. Kobell beschrieben.

Wählen wir zunächst den von Brooke gemessenen flächenreichen Krystall <sup>1)</sup> vom Vesuv, und bringen ihn in eine etwas andere Stellung, indem wir in die a. a. O. gegebene Figur (Taf. IV Fig. 7) die unserer Axenstellung entsprechenden Buchstaben eintragen (Taf. III Fig. 5), und zugleich eine Projektion auf die Axenebene *ac* und eine senkrecht auf die Axe *c* beifügen (Taf. III Fig. 6 und 7), so gestaltet sich die zwei- und eingliedrige Combination folgendermaßen:

1) Diese Ann. Bd. 23, S. 363.

Axenverhältnifs  $a : b : c = 1,1138 : 1 : 0,9664$

Winkel der Axen  $a$  und  $c = 0 = 69^\circ 48'$

Flächen:

$$\begin{aligned}
 o &= a : b : c & p &= a : b : \infty c & a &= a : \infty b : \infty c \\
 {}^2o &= 2a : b : c & {}^2p &= 2a : b : \infty c & c &= c : \infty a : \infty b \\
 {}^2o' &= 2a' : b : c & {}^{\frac{2}{3}}p &= \frac{2}{3}a : b : \infty c \\
 & & q &= b : c : \infty a \\
 & & \frac{r}{2} &= 2a : c : \infty b \\
 & & \frac{r'}{2} &= 2a' : c : \infty b \\
 & & \frac{3}{2}r &= 2a : 3c : \infty b \\
 & & \frac{3}{2}r' &= 2a' : 3c : \infty b \\
 & & \frac{5}{2}r &= 2a : 5c : \infty b
 \end{aligned}$$

	Berechnet	Beobachtet	Berechnet
$p : p$ an $a =$	$87^\circ 28'$		$o : a = 132^\circ 54'$
" $b =$	$92 \ 32$		$c = 136 \ 50$
$p : a =$		$*133^\circ 43')$	$p : p = 146 \ 59$
${}^2p : {}^2p$ an $a =$	$51 \ 8$		$q = 151 \ 55$
" $b =$	$128 \ 52$		${}^2o : a = 120 \ 50$
${}^2p : a =$	$115 \ 34$		$c = 139 \ 8$
$\frac{2}{3}p : \frac{2}{3}p$ an $a =$	$110 \ 16$		${}^2p = 139 \ 26$
" $b =$	$69 \ 44$		$q = 163 \ 59$
$\frac{2}{3}p : a =$	$145 \ 8$		$o = 167 \ 56$
$q : q$ an $c =$		$*95 \ 38$	${}^2o : \frac{r}{2} = 143 \ 22$
" $b =$	$84 \ 22$		${}^2o' : a = 93 \ 53$
$q : c =$	$137 \ 48$		$c = 130 \ 31$
$a =$	$104 \ 48$		${}^2p = 130 \ 55$
$a : c =$		$*110 \ 12$	$q = 161 \ 18$
$\frac{r}{2} : a =$	$129 \ 42$		${}^2o = 145 \ 17$ (über $q$ )
$c =$	$160 \ 30$		$\frac{r'}{2} = 136 \ 6$

1) Ich habe die drei bestennten Winkel zur Berechnung benutzt, wiewohl weder aus Brooke's noch aus Miller's Angaben hervorgeht, welche Winkel gemessen wurden.

	Berechnet.
$\frac{r'}{2} : a$	$= 95^{\circ} 23'$
$: c$	$= 154 \ 25$
$\frac{3}{2} r : a$	$= 150 \ 19$
$: c$	$= 139 \ 53$
$\frac{3}{2} r' : a$	$= 133 \ 32$
$: c$	$= 114 \ 16$
$\frac{5}{2} r : a$	$= 159 \ 32$
$: c$	$= 130 \ 40$

*Hiernach ist der Wollastonit mit dem Augit isomorph.*

Das Axenverhältnifs  $a : b$  ist

für den Augit  $= 1,0942 : 1$

„ „ Wollastonit  $= 1,1138 : 1,$

mithin sehr nahe übereinstimmend. Deshalb zeigen auch die Flächen aus der Horizontalzone, die beiden Mineralien gemein sind, nahe Uebereinstimmung in den Winkeln.

	Augit.	Wollastonit.
(M) $p : p$ an $a$	$= 87^{\circ} 6'$	$87^{\circ} 28'$
„ $b$	$= 92 \ 54$	$92 \ 32$
$p : a$	$= 133 \ 33$	$133 \ 43$
( $\mu$ Miller) ${}^2p : {}^2p$ an $a$	$= 50 \ 48$	$51 \ 8$
„ $b$	$= 129 \ 12$	$128 \ 52$
${}^2p : a$	$= 115 \ 24$	$115 \ 34.$

Das Axenverhältnifs  $b : c$  ist

beim Augit  $1 : 0,5910$

„ Wollastonit  $1 : 0,9664$

Genau genommen verhalten sich beide Zahlen  $= 3 : 5$ , da  $\frac{5}{3} \cdot 0,591 : 0,985$  ist. Wahrscheinlich ist indessen doch wohl das einfache Verhältnifs von  $3 : 4\frac{1}{2} = 1 : 1\frac{1}{2}$ , wonach freilich  $c$  des Wollastonits nur  $= 0,8865$  seyn müßte.

Die Neigung der Axen  $a$  und  $c$  ist beim Augit  $= 74^{\circ}$ , beim Wollastonit  $= 69^{\circ} 48'$ .

Die Spaltbarkeit geht beim Wollastonit nach Brooke parallel den Flächen  $a$  und  $c$  (beim Augit bekanntlich vor-



herrschend nach  $p$ , wenig nach  $a$ , welche letztere aber beim Hypersthen und Diallag herrschend wird). Es ist somit die Spaltbarkeit parallel der Axenebene  $ab$  oder der basischen Endfläche  $c$  für den Wollastonit charakteristisch. Zwillingfläche ist wie beim Augit die Fläche  $a$ .

Die von Phillips und v. Kobell beschriebenen Wollastonitkrystalle lassen sich nur gezwungen auf die Augitform reduciren, doch hat der Letztere diefs an denen von Capo di bove bereits versucht <sup>1)</sup>.

In chemischer Hinsicht stellt der Wollastonit das erste Glied der Augitgruppe dar, insofern er, den übrigen isomorphen Mischungen gegenüber, fast die einzige natürlich vorkommende einfache Verbindung ( $\text{Ca}^2 \text{Si}^2$ ) ist.

## II. Augit.

### III. Hornblende.

Dem Bekannten ist nichts hinzuzufügen. Nur das Axenverhältniss und der Winkel der Axen  $a$  (Klinodiagonale) und  $c$  (Hauptaxe) mag des Zusammenhanges wegen hier folgen.

$$\text{Augit.} \quad a : b : c = 1,0942 : 1 : 0,5910 \\ \theta = 74^\circ$$

$$\text{Hornblende.} \quad a : b : c = 0,5445 : 1 : 0,2937 \\ \theta = 75^\circ 3'.$$

Die Axen  $a$  und  $c$  sind demnach nahe  $= 2 : 1$ .

Unter den analysirten Hornblenden befindet sich eine in kleinen farblosen und klaren Krystallen, welche gleichwohl Thonerde enthält. Sie stammt von Edenville, Orange Co., New-York, und ist nach Dr. Dauber's mir zur Benutzung mitgetheilten Messungen eine Combination des gewöhnlichen Hornblendeprismas  $p$ , dessen scharfe Kanten durch die Fläche  $b$  abgestumpft sind, mit einer schiefen Zuschärfung durch das hintere Augitpaar  $o' = a' : b : c$ .

1) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 30, S. 469.

Die Messungen gaben

$$p : p = 124^{\circ} 22'$$

$$p : b = 117 \ 52 - 118^{\circ} \ 4'$$

$$o' : o' = 149 \ 19$$

$$o' : p = 110 \ 33 - 111 \ 19.$$

Die Spaltbarkeit ist deutlich nach *p*. Breithaupt hat dieß Mineral *Edenit* genannt <sup>1)</sup>, und giebt das spec. Gew. = 2,90 an, was indessen zu niedrig ist. Ich habe es = 3,059 gefunden.

#### IV. Akmit.

Nach Mitscherlich's Messungen <sup>2)</sup> ist er mit dem Augit vollkommen isomorph.

$$a : b : c = 1,0979 : 1 : 0,6070$$

$$\alpha = 74^{\circ}.$$

Spaltbar nach dem Augitprisma, weniger nach den beiden rechtwinkligen Abstumpungsflächen (Hexaëdflächen *a* und *b*).

#### V. Aegirin.

Seit Esmark diesen Namen einem Mineral aus der Nähe von Brevig in Norwegen gegeben hat, von dem er angiebt, daß es in hornblendeähnlichen Krystallen vorkomme, hat man darin bald einen Augit, bald eine Hornblende erkannt. Scheerer bemerkte zuerst <sup>3)</sup>, daß an jenem Orte wirklich ein Augit und eine Hornblende vorkommen, und ich erhielt beide von Krantz.

Der Aegirin von Hornblendeform ist vielen anderen schwarzen Hornblenden ganz ähnlich, hat überhaupt nichts besonders Auszeichnendes; für ihn ist mithin ein eigener Name unnöthig.

Dagegen mag der Name Aegirin für das Mineral von Augitform bleiben, weil es, wie wir sehen werden, in chemischer Hinsicht neben dem Akmit steht, und sich zu den

1) Lehrbuch Bd. 3, S. 550.

2) Schweigg. Journ. Bd. 37, S. 207. Diese Ann. Bd. 5, S. 158.

3) Diese Ann. Bd. 61, S. 543.

schwarzen Augiten etwa verhält, wie der Arfvedsonit zu den schwarzen Hornblenden.

Wallmark, besonders aber Breithaupt<sup>1)</sup> haben den Aegirin beschrieben.

Nach Letzterem ist die Neigung der Fläche des rhombischen Prismas ( $p$ ) gegen die Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkanten ( $a$ )  $= 130^{\circ} 26'$ , so daß das Augitprisma Winkel von  $86^{\circ} 52'$  und  $93^{\circ} 8'$  hat. Ich fand durch Messung an Spaltungsstücken ersteren zwischen  $86^{\circ}$  und  $87^{\circ}$ .

Die Spaltbarkeit nach diesem Prisma ist nach Breithaupt sehr gering; ich fand sie ziemlich vollkommen. Nach Jenem ist sie analog der des Broncits, vorherrschend nach  $a$ , weniger nach  $b$ .

Das spec. Gew. des grünschwärzen Minerals ist nach Breithaupt  $= 3,432 - 3,504$ , nach meinen Wägungen noch etwas höher, nämlich  $= 3,578$ .

Schon Plattner äußerte, gestützt auf einige Versuche, daß der Aegirin viel Natron enthalte, und dem Arfvedsonit ähnlich sey. Ich werde in dem chemischen Theil der Arbeit hierauf zurückkommen.

*Auch der Aegirin ist mithin isomorph mit dem Augit.*

#### VI. Babingtonit.

Auf einer dunklen Hornblende und einem mit ihr verwachsenen Feldspath von Arendal fand Levy kleine schwarze Krystalle, welche er Babingtonit nannte<sup>2)</sup>.

Nach seinen Messungen sind sie *eingliedrig* (triklinisch), aber schon Haidinger machte darauf aufmerksam, daß sie dem Augit ähnlich seyen.

Neuerlich hat Dauber eine große Zahl von Messungen an vielen Babingtonitkrystallen ausgeführt, und danach das Axenverhältniß, sowie die Neigungen der Axen und Axenebenen mitgetheilt<sup>3)</sup>.

Auf Grund dieser Arbeit habe ich versucht, eine Stel-

1) Diese Ann. Bd. 80, S. 314.

2) *Ann. of Phil.* N. S. VII, 275. Diese Ann. Bd. 5, S. 159.

3) Diese Ann. Bd. 94, S. 402.

der Krystalle auszumitteln, in welcher sie denen des Augits am nächsten kommen, und dann mit Hülfe von fünf Winkeln ihre Berechnung durchgeführt.

Es seyen Taf. III Fig. 8 und 9 die von Dauber gegebenen Projectionen des Babingtonits, deren Flächen mit den Buchstaben bezeichnet sind, wie sie der von mir angenommenen Stellung entsprechen, während Fig. 10 eine Projection des Krystalls auf eine Ebene darstellt, welche senkrecht zur Hauptaxe  $c$  ist.

Bezeichnet man an einem eingliedrigen Hexaëd, dessen Kanten die drei schiefen Axen, dessen Kantenwinkel die Winkel der Axenebenen, und dessen ebene Winkel die Winkel der Axen selbst repräsentiren, mit

$a, b, c$  die Axen, welche die gleichnamigen Flächen treffen;

$A$  die Neigung der Axenebene  $ab$ : Axenebene  $ac$ , oder die Neigung der Hexaëdflächen  $c:b$ ;

$B$  die Neigung von  $ab:bc$  oder Fläche  $c:a$

$C$  die Neigung von  $bc:ac$  oder Fläche  $a:b$

$\alpha$  den Winkel der Axen  $b$  und  $c$

$\beta$  " " " "  $a$  "  $c$

$\gamma$  " " " "  $a$  "  $b$ ,

und giebt dieselben für den vorderen rechten Raumoktanten des Axenkreuzes an, so wird für den Babingtonit:

$$a:b:c = 1,1174:1:1,8205.$$

$$A = 92^{\circ} 32' \quad \alpha = 93^{\circ} 48'$$

$$B = 112 \quad 12 \quad \beta = 112 \quad 22$$

$$C = 87 \quad 24 \quad \gamma = 86 \quad 9.$$

Die beobachteten Flächen sind:

$$p = a:b:\infty c \quad a = a:\infty b:\infty c$$

$$p' = a:b':\infty c \quad b = b:\infty a:\infty c$$

$$q = b:c:\infty a \quad c = c:\infty a:\infty b$$

$$r = a:c:\infty b$$

$$\frac{r'}{2} = 2a':c:\infty b$$

wo das accentuirte  $a$  das hintere, das accentuirte  $b$  das linke ist.

Berechnet.		Beobachtet.	
		Dauber.	Levy.
$a : b$	=	* 87° 24'	88° 0'
$p : a$	=	* 132 39	
$p' : b$	= 134° 45'	134 53	
$p' : a$	= 135 20	135 12	
$p' : b'$	= 137 15	137 2	
$p : p'$ an $a$	= 88 0		
" $b$	= 92 0		
$b : c$	=	* 92 32	92 34
$q : b$	= 150 1	150 10	150 25
$q : c$	=	* 122 31	
$a : c$	=	* 112 12	112 30
$r : c$	= 136 59	136 42	137 5
$r : a$	= 155 14	155 31	155 25
$\frac{r'}{2} : c$	= 133 1	132 34	132 15
$\frac{r'}{2} : a'$	= 115 25	115 25	
$r : \frac{r'}{2}$ an $c$	= 90 0	90 24	90 40
$p : c$	= 107 32	107 41	
$p' : c$	= 103 3	103 2	
$q : a$	= 98 41	98 52	
$r : b$	= 89 14	89 14	
$\frac{r'}{2} : b$	= 94 33	94 38	

Nach Levy und Dauber ist der Babingtonit deutlich spaltbar nach den Flächen  $a$  und  $b$ , besonders aber nach letzterer.

Der Babingtonit ist mit dem Augit isomorph in derselben Weise wie der Albit, Anorthit etc. mit dem Orthoklas.

$a : b : c$  ist beim Augit = 1,0942 : 1 : 0,5910

    "    "    Babingtonit = 1,1174 : 1 : 1,8205.

Die Axen  $a$  sind gleich; die Axen  $c$  verhalten sich = 1 : 3.

Beim Augit sind die  $A$  und  $\alpha$ ,  $C$  und  $\gamma$  = 90°,  $B$  =  $\beta$  ist bei ihm = 106°.

Die Isomorphie zeigt sich recht deutlich in der Horizontalzone:

	Augit.		Babingtonit.
$p : p$ an $a$	$= 87^{\circ} 6'$		$p : p' = 88^{\circ} 0'$
$p : a$	$= 133 \quad 33$	}	$p : a = 132 \quad 39$
$p : b$	$= 136 \quad 27$		$p' : a = 135 \quad 20$
			$p : b = 134 \quad 45$
			$p' : b' = 137 \quad 15$

Die übrigen Flächen würden beim Augit folgende Werthe erhalten:

$$\begin{aligned}
 q & \text{ würde } b : 3c : \infty a = q^3 \\
 r & \quad \quad a : 3c : \infty b = {}^3r \\
 \frac{r'}{2} & \quad \quad a' : \frac{3}{2}c : \infty b = \frac{3}{2}r'.
 \end{aligned}$$

In der Spaltbarkeit steht der Babingtonit dem Hypersthen und Diallag am nächsten.

#### VII. Kieselmanganerz.

Die schön krystallisirte Abänderung dieses Minerals von Pajsberg's Eisengrube bei Filipstad in Wernland ist gleich denen von Långbanshytta, Przibram und Franklin in New-Jersey (Fowlerit) nach Dauber's Untersuchungen *eingliedrig* und *isomorph* mit dem *Babingtonit* <sup>1)</sup>. Diese Mineralien wurden bisdahin in der That für zwei- und eingliedrig, dem Augit ganz gleich, gehalten. Fig. 11 und Fig. 12 sind die von Dauber gegebenen Projectionen, die mit den der veränderten Stellung entsprechenden Buchstaben versehen sind, während Fig. 13 eine Projection der letzteren auf die Endfläche darstellt.

Dann ist:

$$\begin{aligned}
 a : b : c &= 1,1580 : 1 : 1,8292. \\
 A &= 93^{\circ} 28',5 & \alpha &= 94^{\circ} 39' \\
 B &= 111 \quad 8,5 & \beta &= 111 \quad 21,5 \\
 C &= 87 \quad 38 & \gamma &= 86 \quad 6,5
 \end{aligned}$$

Die beobachteten Flächen sind:

1) Diese Ann. Bd. 94, S. 398.

$$\begin{array}{ll}
 p = a : b : \infty c & a = a : \infty b : \infty c \\
 p' = a : b' : \infty c & b = b : \infty a : \infty c \\
 q' = b' : c : \infty a & c = c : \infty a : \infty b \\
 r' = a' : c : \infty b.
 \end{array}$$

	Berechnet.	Beobachtet. Dauber.
$a : b$	=	* 87° 38'
$p : a$	= 131° 28'	131 27
$p : b$	= 136 10	139 8,5
$p' : a$	= 134 1	134 1
$p' : b'$	= 138 21	138 11,5
$p : p'$ an $a$	= 85 29	
» $b$	= 94 31	
$b : c$	=	* 93 28,5
$q' : c$	= 117 45	117 45,5
$q' : b'$	= 148 47	148 47,5
$a : c$	=	* 111 8,5
$r' : c$	= 106 19	106 8,5
$r' : a'$	= 142 32,5	142 39,5
$p : c$	= 107 11	107 16
$p : q'$	= 119 5	118 58
$p' : r'$	= 125 57	126 11
$q' : a$	= 102 56,5	102 58
$q' : p'$	= 139 51,5	139 43
$r' : b$	= 94 42	94 36

An den anderen Kieselmanganerzen fand Dauber folgende Winkel:

Långbanshytta.	Przibram.	Franklin.
$a : b = 87^{\circ} 27' - 88^{\circ} 15'$	$86^{\circ} 3' - 87^{\circ} 54'$	$86^{\circ} 11' - 88^{\circ} 37'$
$b : c = 93 15$	$92 6 - 94 11$	$92 21 - 93 38$
$a : c = 111 6$	$110 56 - 112 0$	$111 38 - 112 6$

Auch das Kieselmanganerz ist also isomorph mit dem Augit, in derselben Art wie der Babingtonit.

Es ist gleich vollkommen spaltbar nach  $a$  und  $b$ , sehr unvollkommen nach  $p$  und  $p'$ .

## VIII. Anthophyllit.

Wie schon oben angeführt, besitzt dieß Mineral die Form der Hornblende, und unterscheidet sich nur durch die verhältnißmäfsig leichtere Spaltbarkeit nach der Hexaëdfläche *b*, wie G. Rose bemerkt <sup>1)</sup>. In chemischer Beziehung ist es eine thonerdefreie Hornblende, deren Basen Talkerde und Eisenoxydul sind, gerade wie vieler Hypersthen und Diallag, bei welchem die Structur eine ähnliche ist, gleichfalls nur diese beiden Basen enthält.

## IX. Arfvedsonit.

Die schwarze Hornblende aus Grönland, welche den Eudialyt begleitet, ist zuerst von v. Kobell <sup>2)</sup> näher untersucht worden. Sie zeichnet sich durch ihre Leichtschmelzbarkeit und ihren grofsen Natrongehalt sowie dadurch vor den schwarzen Hornblenden aus, dafs sie nach meinen Versuchen keine Thonerde enthält. Das Mineral ist also keine Hornblende im engeren Sinne des Worts, sondern mit ihr isomorph, und verhält sich zu ihr, wie Akmit oder Aegirin zu Augit.

Den Winkel des Spaltungsprismas giebt v. Kobell =  $123^{\circ} 50'$  an; Brooke fand ihn =  $123^{\circ} 55'$ , Breithaupt =  $123^{\circ} 30'$ .

Das spec. Gew. ist = 3,329 — 3,340 Breithaupt  
                               = 3,44 Brooke  
                               = 3,589 nach meinen Wägungen.

Weil Arfvedson eine wirkliche Hornblende aus Grönland statt des Arfvedsonits von Brooke analysirt hatte, glaubte man lange, er sey in der That von der thonerdehaltigen Hornblende in nichts verschieden.

## X. Spodumen.

Dieß ist in chemischer Beziehung das letzte bekannte Glied der ganzen Augitgruppe. Seine Krystallform ist die

1) Diese Ann. Bd. 23, S. 355.

2) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 13, S. 3.



des Augits (s. oben), obwohl sich die Winkel nicht genau messen lassen. Die Spaltbarkeit geht parallel dem Prisma von  $87^\circ$  und der Abstumpfung der scharfen Kanten desselben, ist mithin ganz die des Augits.

## II. Chemische Zusammensetzung der Glieder der Augitgruppe.

Die Basen der hierher gehörigen Silicate sind sehr mannigfaltig, denn wir finden Thonerde, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kalkerde, Talkerde, Kali, Natron und Lithion. Zuweilen begegnen wir kleinen Mengen Fluor, so wie Titansäure, von welcher schwer zu sagen ist, ob sie ein Bestandtheil ist oder von fein eingemengtem Titaneisen herrührt.

Aus Gründen, welche weiterhin aus der Vergleichung der chemischen Natur aller Glieder einleuchten werden, bringen wir die Gruppe nach der Natur der *Sesquioxyde* in folgende Abtheilungen:

A. Thonerde- und Eisenoxydfreie, d. h. Silicate von Monoxyden,

B. Thonerdefreie, Eisenoxydhaltige,

C. Thonerde- und Eisenoxydhaltige,

D. Eisenoxydfreie, Thonerdehaltige.

### A.

Zu dieser Abtheilung gehören folgende isomorphe Verbindungen und Mischungen

a) von Augitstructur:

	Basen
1) Wollastonit	Ca
2) Eisenaugit	Fe
3) Schwarzer A. v. Arendal <sup>1)</sup>	Ca + Fe
4) Diopsid z. Th.; Malakolith z. Th., weißer Augit	Ca + Mg
5) Hypersthen und Broncit z. Th.	Mg, Fe, (Ca, Mn)

1) Von Wolff untersucht.

## Basen

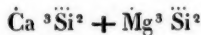
- 6) Diopsid, Salit, Malakolith, grüner  
u. brauner A., Hypersthen z. Th.  $\text{Ca, Mg, Fe, (Mn)}$
- 7) Rhodonit (Kieselmanganerz, Pajsb  
bergit, Bustamit)  $\text{Mn, Ca, (Fe)}$
- 8) Fowlerit  $\text{Mn, Fe, Ca, Mg, Zn.}$

Die zahlreichen Analysen aller dieser Substanzen be-  
weisen unzweifelhaft, dafs es *Bisilicate* sind, die, wenn sie  
sich zu isomorphen Mischungen vereinigt finden, freilich  
nicht immer scharf zu trennen sind, wie dies z. B. bei 4  
und 6 der Fall ist, da selbst die hellsten Augite ein wenig  
Eisenoxydul enthalten, welches in den Diopsiden von 1 bis  
6 Proc. variirt.

Als neu habe ich hier nur eine Analyse des sogenann-  
ten weissen Malakoliths von Retzbanya anzuführen, welche  
gegeben hat:

			Sauerstoff.	
Kieselsäure	56,03		29,09	2,02
Kalkerde	25,05	7,16	14,40	1
Talkerde	17,36	6,94		
Eisenoxydul	1,38	0,30		
	99,82.			

In Uebereinstimmung mit den Diopsiden vom Zillerthal,  
Brasilien, Finnland, Reichenstein, dem Salit von Sala, den  
weissen Augiten (Malakolithen) von Achmatowsk, Orrijarfvi,  
Tjötten und Långbanshyttan ist auch diese Abänderung we-  
sentlich



## b) Von Hornblendestructur:

## Basen

- 1) die hellen Hornblenden (Tremolit,  
Grammatit, Strahlstein)  $\text{Ca, Mg (Fe)}$
- 2) Anthophyllit  $3\text{Mg} + \text{Fe}$

Was zunächst den *Tremolit* und *Strahlstein* betrifft, so

besitzen wir nicht wenige Analysen derselben von Bonsdorff, Beudant, Seybert, Richter, Damour, aus denen man bisher bekanntlich den Schlufs gezogen hat, dafs diese Mineralien neben Bisilicat auch Trisilicat enthalten.

Ich habe eine Reihe der ausgezeichnetsten Varietäten möglichst sorgfältig untersucht, und ihr specifisches Gewicht gleichzeitig bestimmt. Es sind folgende:

- 1) Tremolit vom St. Gotthardt, in strahligen, farblosen und durchsichtigen Krystallen, welche nach dem Hornblendeprisma deutlich spalten. Sp. G. = 2,930.
- 2) Feinstrahliger, gelblichweisser Tremolit aus Schweden, durchscheinend, mit körnigem Kalk verwachsen. Sp. G. = 2,930.
- 3) Weifser strahliger Tremolit von Gouverneur, St. Lawrence County, New-York. Sp. G. = 3,00.
- 4) Grünlichweisser faseriger Tremolit von der Insel Maaneetsook in Grönland; mit körnigem Kalk verwachsen. Sp. G. = 3,004. Das weifse Pulver ist nach dem Glühen gelblich durch höhere Oxydation des Eisens.
- 5) Grüner durchsichtiger krystallisirter Strahlstein vom Greiner im Zillerthal, in Talk eingewachsen. Sp. G. = 3,067.
- 6) Graugrüner Strahlstein von Arendal, in grofsen Krystallen, grün durchscheinend, mit Albit verwachsen. Sp. G. = 3,026.

	1.			2.	3.
	a.	b.	c.		
Kieselsäure	57,72	58,38	58,25	58,87	57,40
Kalkerde	13,95	13,86	14,03	11,00	13,89
Talkerde	27,45	26,90	(27,33) <sup>1)</sup>	28,19	25,69
Eisenoxydul	Spur	Spur	Spur	Spur	1,36
Thonerde	—	—	—	1,77	0,38
Glühverlust	0,33	0,34	0,39	0,18	0,40
	99,45	99,48	100.	100,01	99,12

1) Nicht direct bestimmt.

	4.	5.	6.
Kieselsäure	54,71 oder 56,60	55,50	56,77
Kalkerde	15,06	15,58	13,56
Talkerde	23,92	24,74	21,48
Eisenoxydul	2,41	2,48	5,88
Thonerde	—	—	0,97
Glühverlust	3,33	—	2,20
	<u>99,43</u>	<u>99,40</u>	<u>100,86</u>

Die Sauerstoffmengen sind:

	1.	2.
	a.	b.
Si	29,97	30,31
Ca	3,98	3,96
Mg	10,98	10,76
Fe	—	—
Al	—	—
	3.	4.
Si	29,80	29,38
Ca	3,97	4,45
Mg	10,27	9,90
Fe	0,30	0,55
Al	0,18	—
	5.	6.
Si	28,81	29,47
Ca	3,85	3,87
Mg	9,02	8,59
Fe	1,39	1,30
Al	—	0,45

Der Sauerstoff der Basen und der Kieselsäure ist hier-  
nach in:

1a = 1 : 2,03	3 = 1 : 2,02
b = 2,06	4 = 1,97
c = 2,09	5 = 2,02
2 = 2,00	6 = 2,07.

Will man die kleinen Mengen Thonerde in No. 2, 3 und 6 als wesentlich betrachten, obwohl die *durchsichtigen* Tremolite und Strahlsteine frei von Thonerde sind, und sie zur Kieselsäure rechnen, so wird das Sauerstoffverhältniß in

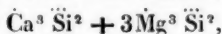
$$2 = 1 : 2,18$$

$$3 = 2,06$$

$$6 = 2,17.$$

Es ist hiernach keinem Zweifel unterworfen, dafs in dem Tremolit und Strahlstein die Säure zweimal soviel Sauerstoff enthält, als die Basen; die *hellen Hornblenden sind also Bisilicate, gleich den Augiten. Beide Mineralien sind isomorph bei analoger chemischer Zusammensetzung.*

Der Tremolit ist eine isomorphe Mischung von 1 At. Kalkbisilicat und 3 At. Talkerdebisilicat,

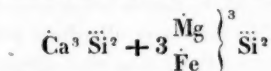


und sollte danach enthalten:

8 At. Kieselsäure	= 4622,4	= 58,35
3 " Kalkerde	= 1050,0	= 13,26
9 " Talkerde	= 2250,0	= 28,39
	<hr/> 7922,4	<hr/> 100.

Die untersuchte Abänderung des Tremolits vom St. Gotthardt, die auch in mineralogischer Beziehung als die reinste erscheint, stimmt hiermit gut überein; die grönländische, die schon in den faserigen oder Asbestzustand übergeht, und in Folge dessen Wasser aufgenommen hat, verdankt ihre grünliche Färbung einer kleinen Menge  $\text{Fe}^3 \ddot{\text{Si}}^2$ , und ist auch etwas kalkreicher.

Der *Strahlstein* enthält eine gröfsere Menge Eisen, etwa 1 At. gegen 6 bis 7 At. Talkerde, so dafs er durch



bezeichnet werden kann.

Der *Diopsid* enthält 1 At. Kalkbisilicat gegen 1 At. Talkerdebisilicat; in dem Tremolit und Strahlstein ist diefs Verhältnis = 1:3. Diefs ist der ganze Unterschied beider isomorpher Körper.

Es ist in der That die Mangelhaftigkeit der älteren Analysen, welche diese einfache Thatsache so lange übersehen liefs. Der Tremolit vom St. Gotthardt wurde von Damour, dem wir so viele genaue Mineralanalysen verdanken, später auch von Richter untersucht. Die Analyse des Ersteren weist einen Verlust von 2,66 Proc. nach, wahrscheinlich in

Talkerde bestehend, da nur 24,46 Proc. derselben gefunden wurden. Das untersuchte Material scheint auch nicht sehr rein gewesen zu seyn, sonst hätten wohl nicht 1,82 Proc. Eisenoxydul sich finden können, denn die klaren Krystallaggregate sind fast frei von Eisen. Nimmt man die Analyse, wie Damour sie giebt, so ist das Sauerstoffverhältniß von Basen und Säure = 1:2,17. Bringt man aber den Verlust als Talkerde in Rechnung, so ist es = 1:2,02, d. h. in Uebereinstimmung mit meinen Resultaten.

Richter hat zuviel Kieselsäure, welche schwerlich frei von Basen war, sowie 0,32 Thonerde, welche in diesem Tremolit nicht vorhanden ist.

Bonsdorff, dessen Untersuchungen die alte Hornblendeformel hervorgerufen haben, analysirte Tremolite von Gulsjö und von Fahlun, von denen ersterer klare farblose Krystalle bildet. Abgesehen von etwas Fluor, dessen Menge auf das Verhältniß der übrigen Bestandtheile nach meiner Ansicht ohne Einfluß ist, giebt diese Varietät das Sauerstoffverhältniß 1:2,2 und die von Fahlun das von 1:2,3. Auch hier sind etwa 60 Proc. Kieselsäure angegeben.

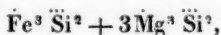
So leicht die Analyse eines solchen Minerals im Allgemeinen ist, so erfordert sie doch gewisse Operationen, ohne deren Beachtung sie nicht *genau* ausfällt. Ein Silicat von nahe 60 Proc. Säuregehalt, durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen, liefert allerdings eine anscheinend ganz reine Kieselsäure. Prüft man eine solche indessen, wie ich es immer gethan habe, mit Fluorwasserstoffsäure, so bleibt immer eine gewisse Menge eines talkerdereichen Rückstandes. Hierin liegt gewiß eine Hauptursache der Fehler früherer Versuche, welche den Sauerstoff der Basen zu niedrig, den der Säure zu hoch erscheinen liefs.

Ueberdies sind Tremolit und Strahlstein nicht die einzigen Hornblendearten, welche Bisilicate darstellen; wir werden weiterhin sehen, daß wahrscheinlich alle Glieder der großen Gruppe diese Grundmischung besitzen.

Nun wird es aber leicht erklärlich, daß Tremolit und Strahlstein durch Schmelzen die Augitform annehmen kön-

nen, weil hierbei durchaus keine chemische Veränderung stattfindet.

Ohne Zweifel ist auch der *Anthophyllit* ein Bisilicat, eine Eisen-Talkhornblende nach der Formel



welche, verglichen mit der Analyse von Vopelius (nach Abzug des Wassers und Verwandlung des Mangans in das Aeq. des Eisens auf 100 Th. berechnet), erfordert:

		Gefunden.
8 At. Kieselsäure	= 4622,4 = 56,22	57,97
3 » Eisenoxydul	= 1350,0 = 16,42	17,13
9 » Talkerde	= 2250,0 = 27,36	24,90
	<hr/> 8222,4    100.	<hr/> 100. .

Die alte Hornblendeformel verlangt 59 Proc. Kieselsäure.

### B.

Diese Abtheilung umfaßt diejenigen Glieder, welche von Sesquioxiden nur *Eisenoxyd*, keine oder fast keine Thonerde enthalten. Es sind:

a) von Augitstructur:

- 1) Akmit,
- 2) Aegirin,
- 3) Babingtonit.

b) von Hornblendestructur:

Arfvedsonit.

Diese vier Mineralien sind zwar schon früher mehrfach untersucht worden, ihre Zusammensetzung wurde aber bis jetzt unrichtig aufgefaßt, weil sie beide Oxyde des Eisens enthalten, deren relative Menge nicht bestimmt werden konnte.

Diese Bestimmung ist bekanntlich mit Schwierigkeit verbunden, wenn die betreffende Substanz von Chlorwasserstoffsäure weder aufgelöst noch zersetzt wird. Ich habe im Allgemeinen die Methode angewandt, welche ich zu gleichem Zweck bei der Analyse der Turmaline benutzte <sup>1)</sup>. Allein da die Oxydbestimmung durch Kupfer nach Fuchs nicht immer übereinstimmende Resultate giebt, die Oxydulbestim-

1) Diese Ann Bd. 80, S. 460.

mung mittelst Goldchlorid aber, wie ich später direkt nachweisen werde, oft noch weniger sicher ist, so wurde die Menge des Eisenoxyduls immer durch eine titrirte Auflösung von übermangansaurem Kali bestimmt, und der Versuch wiederholt, unstreitig die beste unter den bekannten Methoden.

#### 1. Akmit

Bekanntlich rühren die älteren Analysen von Ström, Berzelius und Lehunt her. Schon der Erstgenannte vermuthete darin einen Gehalt von Eisenoxydul neben Oxyd. Später fand v. Kobell durch qualitative Prüfung ersteres wirklich auf, ohne jedoch seine Menge zu bestimmen. Ich selbst habe bereits vor zwölf Jahren <sup>1)</sup> einige Versuche hierüber angestellt und nur Spuren von Eisenoxydul gefunden, weil ich nach Forchhammer's Vorschlag das Mineral durch Kochen mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure aufschloß, wobei nach späteren Erfahrungen ein Theil Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt, Eisenoxydul aber oxydirt wird. Weil die Fuchs'sche Eisenprobe 33,25 — 35,85 Proc. Eisenoxyd anzeigte, die Analyse aber 34,44 Proc. gab, hielt ich mich zu der Annahme berechtigt, dafs die Menge des Eisenoxyduls sehr gering und vielleicht nur von beigemengtem Titaneisen herstamme.

Jetzt hat es sich jedoch gezeigt, dafs die Quantität des Eisenoxyduls weit gröfser ist, insofern 4 Versuche

5,22 — 5,23 — 6,07 — 6,17 Proc.

gegeben haben.

Schon Berzelius fand im Akmit Spuren von *Titansäure*; v. Kobell bestimmte sie zu 3,25 Proc.; ich erhielt früher 3,1 Proc., worin aber noch viel Kieselsäure enthalten war.

Gleich dem Akmit enthalten viele schwarze Hornblenden Titansäure, und da auf ihren Lagerstätten Titaneisen oft vorkommt, so liegt die Vermuthung nahe, sie rühre von

1) Diese Ann. Bd. 68, S. 505.



einer Beimengung desselben her. Von der Voraussetzung ausgehend, daß in diesem Fall durch Abschlämmen größerer Mengen Mineralpulvers die letzte Portion auch die größte Menge des specifisch schwereren Titaneisens enthalten müsse, habe ich diesen Versuch auch beim Akmit gemacht. Indessen entsprach das Resultat der Erwartung nicht. In dem leichtesten Theil fanden sich 1,11 Proc., in dem schwersten 1,21 Proc., ein Unterschied, der allzugerig ist, wenn man gleich die Schwierigkeit einer annähernd genauen Titansäurebestimmung bei so kleinen Mengen in Anschlag bringen muß. Dennoch möchte ich hiernach es noch nicht als bewiesen ansehen, daß diese Säure oder das Oxyd ein wesentlicher Bestandtheil des Minerals sey; ihre geringe Menge ändert in keinem Fall das Resultat der Berechnung merklich, auch wenn man sie, wie ich es vorläufig thue, ganz außer Acht läßt.

Bei dieser Gelegenheit suchte ich zugleich zu entscheiden, ob das Innere von Akmitkrystallen, wenn es, wie häufig, matt erscheint, eine Zersetzung erfahren hat. Indessen zeigte sich das Verhältniß der Bestandtheile, auch des Natrons, ganz gleich, die Analyse mochte mit dem zuletzt abgeschlammten oder mit dem leichtesten Antheil des Ganzen angestellt werden.

Das spec. Gew. des Akmits ist = 3,530.

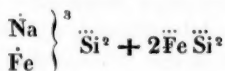
Das Mittel der Analysen ist:

			Sauerstoff.
Titansäure	1,11		
Kieselsäure	51,66		26,82
Eisenoxyd	28,28		8,48
Eisenoxydul	5,23	1,16	4,58
Manganoxydul	0,69	0,15	
Natron	12,46	3,20	
Kali	0,43	0,07	
Glühverlust	0,39		
	100,25.		

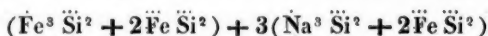
Hier ist die Gesamtmenge des Eisenoxyds = 34,09 Proc., und das Oxydul das Mittel der beiden oben angeführten niedrigsten Werthe.

Im Ganzen stimmen diese Zahlen mit den älteren überein; Lehnert hat 52, Ström 54½, Berzelius 55½ Proc. Säure, Letzterer entsprechend geringere Mengen Basen und einen Verlust von 1,3 Proc. Das Maximum bei meinen älteren Versuchen war 54,13 Proc.

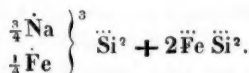
Der Sauerstoff der Monoxyde (Na, Fe etc.) verhält sich zu dem des Eisenoxyds und der Säure = 1:1,85:5,86 = 1,1:1,9:6, also sicherlich = 1:2:6; der Sauerstoff sämtlicher Basen und der Säure mithin = 1:2. Der *Akmit* besteht also aus *Bisilicaten*, und zwar aus 1 At. Natron- und Eisenoxydulsilicat und 2 At. Eisenoxydbisilicat,



Er ist eine isomorphe Mischung von 1 At. der Eisenoxydulverbindung und 3 At. der Natronverbindung,



oder



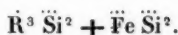
24 At. Kieselsäure	= 13867 = 51,89
8 „ Eisenoxyd	= 8000 = 29,93
3 „ Eisenoxydul	= 1350 = 5,05
9 „ Natron	= 3507 = 13,13
	<hr/>
	26724 100.

## 2. Aegirin.

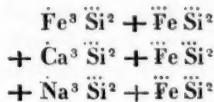
Das Pulver des Minerals ist dunkelgrün. Titansäure liefs sich bei der Analyse nicht auffinden. Der Gehalt an Eisenoxydul war in zwei Versuchen 8,6 und 9,0 Proc. Das Mittel hiervon und von zwei Analysen, welche 31,85 Proc. Eisenoxyd gaben, ist:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	50,25	26,09	} 26,66
Thonerde	1,22	0,57	
Eisenoxyd	22,07		6,62
Eisenoxydul	8,80	1,95	} 6,86
Manganoxydul	1,40	0,31	
Kalkerde	5,97	1,56	
Talkerde	1,28	0,51	
Natron	9,29	2,37	
Kali	0,94	0,16	
	<u>100,72.</u>		

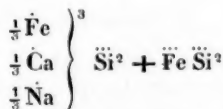
Der Sauerstoff von  $\ddot{R} : \ddot{Fe} : \ddot{Si}$  ist  $= 1,04 : 1 : 4,03$ , also nahe  $1 : 1 : 4$  <sup>1)</sup>). Nimmt man dies an, so besteht der Aegirin aus *Bisilicaten*, und ist eine Verbindung von 1 At. Bisilicat von Natron, Kalk und Eisenoxydul mit 1 At. Bisilicat von Eisenoxyd,



Wird das Mangan zum Eisen, die Talkerde zur Kalkerde, das Kali zum Natron gerechnet, so sind die Monoxyde annähernd zu je 1 At. vorhanden, so daß die specielle Formel



oder



Wird diese Formel berechnet, und in der Analyse die äquivalente Verwandlung jener Basen vorgenommen, so erhält man:

- 1) Die Gründe, welche mich veranlassen, die Thonerde vom Eisenoxyd zu trennen, werde ich weiterhin entwickeln.

		Gefunden.
4 At. Kieselsäure	= 2311,2 = 51,35	50,50
1 » Eisenoxyd	= 1000,0 = 22,22	21,73
1 » Eisenoxydul	= 450,0 = 10,00	10,06
1 » Kalkerde	= 350,0 = 7,76	7,16
1 » Natron	= 389,7 = 8,67	10,55
	4500,9    100.	100.

Plattner erhielt bei einer unvollständigen Analyse des Aegirins 52 Proc. Kieselsäure, 2,2 Thonerde und 29,25 Eisenoxydul = 32,5 Eisenoxyd, und außerdem viel Natron, was mit meinen Zahlen nahe übereinstimmt. Dafs er die Gegenwart von Kalk und Talkerde in Abrede stellt, mufs auf einem Irrthum beruhen.

Nach Scheerer's Mittheilung hat auch A. Erdmann den Aegirin untersucht, doch ist mir das Resultat nicht bekannt.

Der von Plantamour <sup>1)</sup> analysirte Aegirin war mit soviel Titaneisen gemengt, dafs er 2 Proc. Titansäure erhielt. In den relativen Mengen der Bestandtheile weicht das Resultat zwar ziemlich von dem vorher mitgetheilten ab, (5,88 Talkerde, nur 24,38 Eisenoxydul und 46,57 Kieselsäure; Kalk und Summe der Alkalien wie oben), führt jedoch auch zu der von mir aufgestellten Formel.

### 3. Babingtonit.

Von diesem äufserst seltenen Mineral besitzen wir zwei ältere Analysen, eine von Arppe, und eine andere von R. D. Thomson <sup>2)</sup>, welche so außerordentlich differiren, dafs sie bisher jede Discussion über die wahre Natur des Minerals unmöglich machten. Es fanden nämlich:

1) *Bibl. univ.* 1841. *Avril.*

2) *Berzelius Jahresbericht* 22, 205 und 26, 353.

	Arppe.	Thomson.
Kieselsäure	51,4	47,46
Thonerde	0,3	6,48
Eisenoxydul	21,3	16,81
Manganoxydul	1,8	10,16
Kalkerde	10,6	14,74
Talkerde	2,2	2,21
Glühverlust	0,9	1,24
	<u>100,5</u>	<u>99,10.</u>

Ich habe die kleinen schwarzen Krystalle sehr sorgfältig von der grünschwarzen Hornblende und dem Feldspath, mit denen sie verwachsen sind, getrennt. Ihr specifisches Gewicht ist = 3,366.

Die relative Menge beider Oxyde des Eisens wurde theils nach Fuchs ermittelt, wodurch sich 11,34 Proc. Oxyd ergab, theils durch die Chamäleonprobe, welche 10,26 und 10,29 Proc. Oxydul lieferte. Da die Gesamtmenge des Eisens als Oxyd = 22,4 Proc. gefunden wurde, so müßten, wenn 10,26 Oxydul vorhanden sind, 11 Proc. Oxyd in Rechnung kommen, womit der directe Versuch ziemlich gut stimmt.

Der Babingtonit enthält weder Thonerde noch Titansäure.

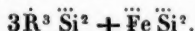
Das Resultat der Analysen ist:

	a.	b.
Kieselsäure	50,58	51,87
Eisenoxyd	22,07	22,73
Manganoxydul	8,79	7,03
Kalkerde	18,43	20,22
Talkerde		0,77
Natron, Kali		Spur
Glühverlust	0,38	0,50.

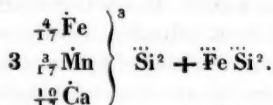
Als Mittel folgt hieraus:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	51,22		26,59
Eisenoxyd	11,00		3,30
Eisenoxydul	10,26	2,28	9,89
Manganoxydul	7,91	1,78	
Kalkerde	19,32	5,52	
Talkerde	0,77	0,31	
Glühverlust	0,44		
	<u>100,92</u>		

Die Sauerstoffzahlen verhalten sich = 24,2 : 3 : 9, d. h. = 8 : 1 : 3. Der Sauerstoff der Basen und der Säure ist = 4 : 8 = 1 : 2; also besteht auch der Babingtonit aus Bisilicaten, und zwar aus 3 At. Bisilicat von Eisenoxydul, Manganoxydul und Kalk, und 1 At. Bisilicat von Eisenoxyd,



Wenn man das Atomverhältniß von Fe : Mn : Ca = 4 : 3 : 10 setzt, so ist die speciellere Formel des Babingtonits:



und die Berechnung:

	8 At. Kieselsäure	= 4622,4 = 50,61
	1 " Eisenoxyd	= 1000,0 = 10,95
9	2,1 " Eisenoxydul	= 945,0 = 10,34
	1,6 " Manganoxydul	= 711,5 = 7,79
	5,3 " Kalkerde	= 1855,0 = 20,31
		<u>9133,9</u> 100.

Wenn man annimmt, daß Arppe einen Theil Mangan bei der Kieselsäure und der Talkerde behielt, so stimmt seine Analyse mit der meinigen. Thomson's Zahlen sind jedoch sämmtlich unrichtig.

#### 4. Arfvedsonit.

Nachdem Thomson zuerst dieses hornblendeartige Mineral untersucht hatte, zeigte v. Kobell, daß das Resultat nicht

richtig seyn könne, da Jener den ansehnlichen Natrongehalt von 8 Proc. übersehen habe. Indessen ist es jedenfalls bemerkenswerth, daß die übrigen Bestandtheile ziemlich richtig sind, und nur 8 Proc. Manganoxyd gleichsam an Stelle des Natrons stehen.

v. Kobell konnte die Gegenwart beider Oxyde des Eisens nicht sicher nachweisen, er nahm schließlicly nur Oxydul an.

Der Arfvedsonit, welchen ich zur Analyse benutzte, bildete stark gestreifte, am Ende verbrochene Prismen, und war mit Eudialyt und Natrolith verwachsen. Er giebt ein grünes Pulver und sein spec. Gew. ist = 3,589. Die volumetrische Probe wies 7,57 — 8,01, im Mittel 7,80 Proc. Eisenoxydul nach.

Zwei Analysen, denen die Resultate der genannten Analytiker beigefügt sind, ergaben:

	Thomson. v. Kobell.		R.		Mittel	Sauerstoff.
	a.	b.	a.	b.		
Kieselsäure	50,51	49,27	51,22		51,22	26,59
Thonerde	2,49	2,00	Spur	Spur	—	
Eisenoxyd	35,14	40,13 <sup>2)</sup>	31,61	32,41	23,75	8,12
Eisenoxydul					7,80	1,73
Manganoxydul	8,29 <sup>1)</sup>	0,62	1,23	1,01	1,12	0,25
Kalkerde	1,56	1,50	2,09	2,06	2,08	0,59
Talkerde	—	0,42	1,00	0,80	0,90	0,36
Natron	—	8,00		10,58	10,58	2,71
Kali	—	Spur		0,68	0,68	0,12
Chlor	—	0,24		—	—	
Glühverlust	0,96	—	0,16		0,16	
	98,95	102,18			98,29	

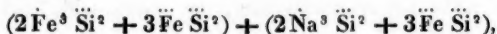
In meiner Analyse verhält sich der Sauerstoff der Basen und der Säure = 13,88 : 26,59 = 1 : 1,92, d. h. wohl = 1 : 2. Der von R : R ist = 1 : 1,4 oder nahe = 1 : 1½. *Mithin besteht auch der Arfvedsonit aus Bisilicaten*, und ist eine Verbindung von 2 At. Bisilicat von Eisenoxydul und Natron und 3 At. Bisilicat von Eisenoxyd,

1) Als Oxyd.

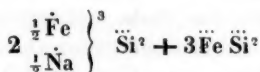
2) Als Oxydul = 36,12.



oder, da gegen 1 At. Eisenoxydul (Manganoxydul, Kalk- und Talkerde) 1 At. Natron (Kali) vorhanden ist, eine isomorphe Mischung der Eisen- und Natronverbindung zu gleichen Atomen:



kürzer



Berechnet man diese Formel, und stellt ihr das Resultat der Analyse zur Seite, nachdem man die übrigen Monoxyde in die Aequivalente der beiden herrschenden verwandelt hat, so erhält man:

		Gefunden.
10 At. Kieselsäure	= 5778 = 51,15	51,61
3 » Eisenoxyd	= 3000 = 26,55	23,94
3 » Eisenoxydul	= 1350 = 11,95	13,34
3 » Natron	= 1169 = 10,35	11,11
	<hr/> 11297 100. <hr/>	<hr/> 100. <hr/>

Obgleich Versuch und Rechnung in Bezug auf beide Oxyde des Eisens abweichen, so setzen sie doch nahe dieselbe Menge Metall (27,88 — 27,13) voraus.

v. Kobell hat im Arfvedsonit mehr Eisen, etwas Thonerde, und weniger Natron gefunden. Diefs kann darin seinen Grund haben, dafs die relativen Mengen der isomorphen Glieder an einzelnen Punkten ungleich sind. Berechnet man nämlich v. Kobell's Analyse nach der von mir gefundenen Formel

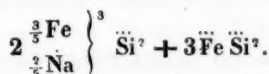
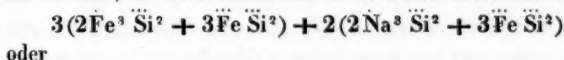


so erhält man



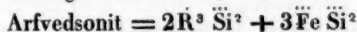
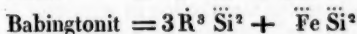
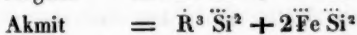
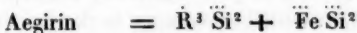
		Sauerstoff.
Kieselsäure	49,27	25,58
Thonerde	2,00	0,93
Eisenoxyd	27,53	8,26
Eisenoxydul	11,35	2,52
Manganoxydul	0,62	0,14
Kalkerde	1,50	0,42
Talkerde	0,42	0,17
Natron	8,00	2,05
Chlor	0,24	
	<u>100,91</u>	

Der Sauerstoff von  $\ddot{R} : \ddot{Fe} : \ddot{Si}$  ist dann  $= 5,3 : 8,26 : 26,51$   
 $= 1 : 1,56 : 5,00 = 1 : 1\frac{1}{2} : 5$ , d. h. wie oben, und es zeigt  
 sich nur der Unterschied, daß die Aequivalente von Natron  
 und Eisenoxydul (Mn, Ca, Mg) sich  $= 2 : 3$  und nicht, wie  
 ich es fand,  $= 1 : 1$  verhalten. Dieser Arfvedsonit ist dann:



Hierbei ist die kleine Menge Thonerde der Säure hinzuge-  
 gerechnet (ob sie überhaupt dem Arfvedsonit wesentlich an-  
 gehört, möchte ich bezweifeln).

Die vier Glieder: Akmit, Aegirin, Babingtonit und Arf-  
 vedsonit bilden eine sehr interessante Abtheilung der Augit-  
 gruppe. Isomorph unter sich, bestehen sie zwar sämmtlich  
 aus Bisilicaten, allein unter ihren Basen bemerken wir außer  
 den Monoxyden das Eisenoxyd. Ihre Formeln:



oder ganz allgemein  $m\ddot{R}^3 \ddot{Si}^2 + n\ddot{Fe} \ddot{Si}^2$  führen offenbar  
 zu der Annahme, daß das Bisilicat von  $\ddot{R}$  isomorph sey

mit dem Bisilicat von Eisenoxyd. Das ist auch der Grund, weshalb alle diese Mineralien mit denen der Abtheilung A, d. h. den reinen Bisilicaten von Monoxyden, dem Wollastonit, Diopsid, Tremolit, Strahlstein u. s. w. isomorph sind.

In den thonerdehaltigen Augiten und Hornblenden, welche die nächste und größte Abtheilung ausmachen, werden wir genau dieselbe Constitution wiederfinden, wenn wir die Thonerde als elektronegativen Bestandtheil ansehen, wie ich demnächst nachzuweisen versuchen will.

Die Annahme einer Isomorphie der Verbindungen von Basen  $\ddot{R}$  und  $\ddot{R}$  ist nicht so gewagt, als sie Manchen erscheinen mag. Sie kann auf zweifache Art gedeutet werden.

Wenn man mit Gerhardts annimmt, daß das Eisen im Oxydul und im Oxyd sich in zwei verschiedenen Zuständen befindet, in welchen sich sein Aequivalent  $= 3:2$  verhält, und  $Fe = 350$ ,  $fe = \frac{2}{3} \cdot 350 = 233\frac{1}{3}$  ist, so ist  $\ddot{Fe} = 1000 = 3fe$ . Dann gehört auch das Eisenoxyd zu den Monoxyden, und jene isomorphen Verbindungen haben gleiche Constitution.

Indessen halte ich es bei dem jetzigen Zustande der Chemie für nicht gerechtfertigt, anzunehmen, daß das Aequivalent eines Körpers unter Umständen eine veränderliche Größe seyn könne.

Viel mehr entspricht es dem Stand unserer Kenntnisse, die Isomorphie von Basen  $\ddot{R}$  und  $\ddot{R}$  in einer Dimorphie derselben zu suchen. Schon unter den Metallen findet eine solche, wie G. Rose gezeigt hat, beim Iridium und Palladium statt; das Zink kennt man in sechsgliedrigen Formen, viele der übrigen elektropositiven Metalle in regulären; dieß und die sonderbaren Schwankungen in der Zusammensetzung des Speiskobalts deuten darauf hin, daß auch die rhomboëdrischen Metalle unter Umständen in regulärer Form erscheinen können. Die Monoxyde, welche man krystallisirt kennt, Talkerde, Nickeloxyd, Kadmiumoxyd, (Kupferoxyd?) sind regulär; allein das Zinkoxyd ist sechsgliedrig gleich den Sesquioxyden. Nicht Alles, was man Martit nennt (Eisen-

oxyd in regulären Octaëdern) scheint eine Pseudomorphose zu seyn. Scacchi's Beobachtungen über Bildung regulärer Octaëder bei der letzten Eruption des Vesuvs, parallel einer Fläche von Eisenglanzrhomboëdern durchwachsen: sämmtlich Verhältnisse, die zu genauen Prüfungen auffordern, sie machen die Isodimorphie von  $\bar{R}$  und  $\bar{R}$  sehr wahrscheinlich.

(Schluß im nächsten Heft.)

IX. *Ueber die Lichterscheinung, welche gewisse Substanzen beim Erhitzen zeigen;*  
*von Heinr. Rose.*

Bei seinen Versuchen über die specifische Wärme der einfachen und zusammengesetzten Körper machte Regnault darauf aufmerksam, daß ein und derselbe Körper je nach seinen verschiedenen Verdichtungszuständen mehrere specifische Wärmen haben könne, und er lenkte namentlich die Aufmerksamkeit in dieser Hinsicht auf das merkwürdige Phänomen des Erglühens, welches gewisse Oxyde <sup>1)</sup> plötzlich zeigen, wenn sie der Glühhitze ausgesetzt werden <sup>2)</sup>. Es erschien Regnault wahrscheinlich, daß die durch das Erglühen hervorgebrachte Veränderung mit einer Verringerung der specifischen Wärme begleitet seyn müßte.

Dies durch Versuche zu entscheiden, ist, wie Regnault sehr wohl bemerkt, schwer, obgleich es auf dem ersten Blick sehr leicht erscheint. Denn man brauche nur ein Oxyd zu untersuchen, daß zweier Verdichtungszustände

1) Es sind dies besonders das Chromoxyd, die Zirkonerde, die Titansäure, die Tantalssäure, die Säuren des Niobs, so wie mehrere antimon-saure Salze

2) *Annales de Chimie et de Phys.* 3. Reihe, Bd. 1, S. 188 und in Pogg. Ann. Bd. 53, S. 248.

fähig sey, und seine specifische Wärme vor und nach dem Erglühen, wodurch die Zustandsveränderung herbeigeführt werde, durch Versuche zu finden. Aber alle die Oxyde, welche durch erhöhte Temperatur die Lichterscheinung zeigen, müssen im Hydratzustande dargestellt werden; sie halten dann aber bei erhöhter Temperatur einen Theil des Wassers mit vieler Kraft zurück, und die letzten Antheile desselben entweichen erst bei einer Temperatur, die der, welche den Verdichtungszustand bewirkt, sehr nahe liegt. Dadurch wird es unmöglich, die specifische Wärme (so wie auch die Dichtigkeit) vor dem Erglühen auch nur mit annähernder Genauigkeit zu bestimmen.

Ich habe ferner bemerkt dafs, wenn man durch ein sehr lange anhaltendes gelindes Erhitzen, das Wasser völlig oder fast völlig entfernt zu haben glaubt, die sehr lange dauernde Einwirkung der mäßigen Temperatur oft bewirkt, dafs beim Glühen die Lichterscheinung nicht mehr zu bemerken ist <sup>1)</sup>.

Wegen dieser Schwierigkeiten hat Regnault verschiedene specifische Wärmen nur beim Eisenoxyd nachgewiesen, das die Lichterscheinung beim Glühen gewöhnlich gar nicht, und nur in seltenen Fällen zeigt. Er hat gefunden, dafs die specifische Wärme des schwach geglühten Eisenoxyds 0,1757 ist, dafs dieselbe aber immer niedriger wird, je stärker und je länger dasselbe geglüht worden ist, und dabei von 0,1717 bis zu 0,1691 und zu 0,1681 abnimmt,

- 1) Bei dem Chromoxyd, welches unter den verschiedenen Oxyden die Lichterscheinung mit am stärksten und deutlichsten zeigt, findet beim Erhitzen desselben ausserdem noch ein Umstand statt, der die Untersuchungen noch mehr erschwert, und auf den Krüger aufmerksam gemacht hat (Pogg. Ann. Bd. 61, S. 219 und 406) der aber noch wenig beachtet ist. Das Chromoxydhydrat verwandelt sich beim Erhitzen, jedoch nicht bis zum Glühen, beim Zutritt der Luft unter Entweichung von Wasser in das Superoxyd  $\text{CrO}^3$ , das beim Glühen Sauerstoffgas entweichen läßt und dabei die Lichterscheinung zeigt. Dafs diese aber nicht in dem Entweichen des Sauerstoffgases ihren Grund haben kann, geht daraus hervor, dafs das Chromoxyd die Feuererscheinung auch zeigt, wenn es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas oder von Kohlensäuregas geglüht wird; nur muß dann die Temperatur bedeutend höher seyn, als beim Glühen in atmosphärischer Luft und in Sauerstoffgas.

aber am niedrigsten sich im krystallisirten Eisenglanze zeigt, dessen specifische Wärme im Mittel von drei Versuchen zu 0,1669 gefunden wurde. Es ist hierbei zu bemerken, daß in dem Maafse, wie beim starken Glühen die specifische Wärme des Eisenoxyds abnimmt, sich die Dichtigkeit desselben vermehrt. Sie ist beim künstlich dargestellten Eisenoxyd und beim Rotheisenstein 4,9, während der Eisenglanz das specifische Gewicht von 5,19 bis 5,23 zeigt <sup>1)</sup>).

In andern Fällen hat aber bei isomeren Verbindungen, die sich namentlich durch eine verschiedene Dichtigkeit unterscheiden, Regnault keinen Unterschied in der specifischen Wärme nachweisen können. Diefs ist z. B. beim Arragonit und Kalkspath der Fall. Später hat er sogar gezeigt, daß die beiden verschiedenen allotropischen Modificationen des Selen, deren Verschiedenheiten zuerst Graf Schaffgotsch erkannt <sup>2)</sup> und von denen Hittorf nachgewiesen hat, daß die Umwandlung der einen in die andere mit Freiwerden von Wärme verbunden sey <sup>3)</sup>, zwar eine verschiedene specifische Wärme zeigen, und zwar die körnig krystallinische von höherem specifischem Gewicht eine geringere Wärmecapacität als die glasartige von niedrigerer Dichtigkeit, daß aber in niedrigen Temperaturen die beiden Modificationen des Selen eine gleiche specifische Wärme zeigen. Auch bieten die beiden merkwürdigen allotropischen Modificationen des Phosphors, so wie die glasartige und die porcellanartige arsenichte Säure nur höchst geringe Unterschiede in ihren Wärmecapacitäten dar. Dabei bemerkt Regnault, daß es ihm sehr merkwürdig erschiene, daß die außerordentliche Wärme-Entwicklung bei Umwandlung des glasigen Selen in das körnig krystallinische keine Veränderung in der Wärmecapacität dieses Körpers mit sich führt <sup>4)</sup>).

1) Es ist zu bedauern, daß Regnault bei seinen wichtigen Untersuchungen über die specifische Wärme nie Rücksicht auf die specifische Dichtigkeit der untersuchten Substanzen genommen hat.

2) Monatsberichte der Preuls. Akademie von 1847, S. 422.

3) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 214.

4) *Ann. de chim. et de phys.* 3. Reihe, Bd. 46, S. 288.

Während die spezifische Wärme bei den Oxyden, welche bei erhöhter Temperatur eine Lichterscheinung zeigen, vor dem Erhitzen aus den angeführten Gründen durch Versuche nicht ermittelt werden kann, geht dies sehr gut bei mehreren in der Natur vorkommenden Mineralien an, welche wie jene Oxyde bei erhöhter Temperatur eine Lichterscheinung zeigen, dabei aber kein Wasser enthalten. Diese Mineralien verhalten sich ganz wie die erwähnten Oxyde. Nach dem Erhitzen und nach der Lichterscheinung zeigen sie wie jene eine große Indifferenz gegen die Reagentien, von welcher sie vor dem Erhitzen leicht zersetzbar sind.

Scheerer hat zuerst nachgewiesen, daß diese Mineralien nach der Lichterscheinung eine Volumsverminderung zeigen <sup>1)</sup>. Ich fand indessen später, daß bei einem sehr merkwürdigen Minerale, dem Samarskit, der ebenfalls die Lichterscheinung beim Glühen zeigt, eine Verminderung in der Dichtigkeit stattfindet <sup>2)</sup>.

Da es mir nicht uninteressant erschien zu untersuchen, in welcher Beziehung die Lichterscheinung mit der Volumsveränderung des Minerals nach dem Glühen stehe, so habe ich einige Versuche über die Veränderungen angestellt, welche diese Mineralien durchs Glühen erleiden. Es wurden dazu Gadolinit und Samarskit gewählt, von denen ersterer eine größere, letzterer eine geringere Dichtigkeit nach dem Auftreten der Lichterscheinung zeigen.

#### I. Gadolinit.

Von allen Mineralien, welche beim Glühen eine Lichterscheinung geben, zeigt der Gadolinit dieselbe am auffallendsten und am stärksten. Sie ist jedoch bei den verschiedenen Arten nicht gleich stark. Ich besitze Stücke vom Gadolinit von Ytterby, die wahrscheinlich bald nach Entdeckung des Minerals durch den Handel nach Deutschland gekommen sind, welche ein weit stärkeres Glühen erfordern, um die Lichterscheinung hervorzubringen, als es bei

1) Pogg. Ann. Bd. 51, S. 493.

2) Pogg. Ann. Bd. 72, S. 469.

denen nothwendig ist, welche man jetzt erhält; das Erglühn ist aber bei ersteren bei weitem lebhafter.

Zu meinen Versuchen erhielt ich durch die Güte des Hrn. Mosander in Stockholm eine bedeutende Menge von ausgezeichneten Stücken des Gadolinites von Ytterby. Sie waren von großer Reinheit und von der Größe einer kleinen Wallnuß.

Ungeachtet des völlig gleichen äußeren Ansehns des Gadolinites, ist derselbe nicht von gleichförmiger Beschaffenheit. Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß die Dichtigkeit des Gadolinites nicht bei allen Stücken dieselbe ist<sup>1)</sup>. Diefes ist selbst der Fall bei den verschiedenen Bruchstücken von einem und demselben größeren Stücke. Bei meinen früheren Untersuchungen fand ich als Resultat von mehr als 30 Versuchen das specifische Gewicht des ungeglühten Gadolinites von Ytterby zwischen 4,097 und 4,226; das des geglühten von 4,287 bis 4,456, wobei zu bemerken, daß die Stücke des Gadolinites, welche im ungeglühten Zustande ein höheres specifisches Gewicht hatten, auch nach dem Glühen eine höhere Dichtigkeit erhalten. — Der Glühverlust betrug nur zwischen 0,38 bis 0,43 Proc.

Hiermit stimmen auch die Versuche überein, die mit den Stücken des Gadolinites von Ytterby angestellt wurden, welche ich von Hrn. Mosander erhalten hatte. Einzelne Stücke des Gadolinites im ungeglühten Zustande zeigten die Dichtigkeit von 4,108, von 4,196, von 4,206 und von 4,190. Das gröbere Pulver einer größeren Menge des ungeglühten Gadolinites hatte das specifische Gewicht 4,157.

Im geglühten Zustande hingegen hatten verschiedene Mengen des groben Pulvers des geglühten Gadolinites die Dichtigkeiten 4,319; 4,284; 4,299; 4,316 und 4,299.

Nach der Lichterscheinung hat der Gadolinit ein ganz anderes Ansehen erhalten. Die schwarze Farbe hat sich in eine lichtgraugrüne verwandelt. Das Mineral schwillt dabei nicht bedeutend an, die Stücke bekommen aber hie und da Sprünge.

1) Pogg. Ann. Bd. 59, S. 481.

Es wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um die spezifische Wärme des ungeglühten und geglühten Gadolinit zu bestimmen. Die Bestimmungen wurden nach der Methode des Mengens mit Wasser von bestimmten Temperaturen angestellt. Da es mir nicht darauf ankam, den Bestimmungen einen hohen Grad der Genauigkeit zu geben, sondern nur darauf, mit Gewissheit zu zeigen, ob nach dem Glühen und nach der Licherscheinung die spezifische Wärme des Minerals eine andere sey, als vorher, so wurden nicht alle die Vorsichtsmaafsregeln beobachtet, welche möglichst den Einfluss der fremden Elemente bei diesen Versuchen vermeiden können. Es wurde selbst nicht Rücksicht genommen auf die Masse des Gefäßes, in welchem die Mischungsversuche geschahen, und die von dem bedeutendsten Einfluss auf die Resultate ist, ferner nicht auf das Ausstrahlungsvermögen der Gefäße und der angewandten Thermometer, selbst kaum auf die Temperatur der Luft. Ich bemerke hierbei nur, dass alle Versuche unter möglichst gleichen Verhältnissen angestellt wurden, so dass, wenn die Resultate der Versuche auch keinen absoluten Werth haben, sie doch auf einen relativen Anspruch machen können.

Die Resultate der Versuche sind folgende:

Ungeglühter Gadolinit.

	Menge des angewand- ten unge- glühten Gadolinit in Grm.	Tempera- tur dessel- ben vor dem Mengen	Menge des angewand- ten Was- sers in Grammen	Tempera- tur dessel- ben vor dem Mengen.	Tempera- tur des Gemenges.	Spec. Wärme.
I	53,587	96,2° C.	100	15,6° C.	21,2° C.	0,139
II	53,352	94,2	100	15,1	20,5	0,137
III	52,693	61	100	14,7	17,8	0,136
IV	51,776	89,8	100	15,1	20,2	0,141
V	53,315	51,5	100	14,8	17,3	0,137
VI	53,282	89,6	100	16,3	21,3	0,137
VII	32,957	79,2	100	16,3	19	0,136
VIII	28,722	62,9	100	14,6	16,5	0,142
IX	83,928	77	100	13,6	20,2	0,138
X	81,713	76,1	100	14,25	20,6	0,140
XI	77,773	56,2	100	14	18,1	0,138
XII	75,378	88,9	100	13,8	20,9	0,139

Mittel 0,138



Es ist hierbei zu bemerken, daß zu den ersten 6 Versuchen ein grobes Pulver des Gadolinites angewandt worden, von welchem man das feine abgesondert hatte. Zu dem 7. und 8. Versuche wurde feines Pulver genommen. Zu den folgenden 4 Versuchen diente eine Mischung des feinen und groben Pulvers.

Es wurde hierbei sorgfältig darauf gesehen, daß während aller Versuche die Lufttemperatur nicht sehr verschieden war, und fast immer mit der des Wassers in derselben Beziehung stand. Diese war gewöhnlich um  $1^{\circ}$  geringer als die der umgebenden Luft. Nach dem Mengen wurde die Temperatur angemerkt, die einige Augenblicke vor dem Sinken des Thermometers constant blieb. Hierbei ist noch besonders zu berücksichtigen, daß das Gewicht und die Materie des Gefäßes, in welchem die Versuche geschahen, in Betracht hätte gezogen werden müssen. Bei allen diesen und den folgenden Versuchen mit geglühtem Gadolinit, so wie mit ungeglühtem und geglühtem Samarskit war immer dieselbe Platinschale angewandt worden, in welcher das Mengen geschah; das Mengen wurde durch Umrühren mit einem und demselben Platinspatel bewerkstelligt. Beide, die Schale und der Platinspatel wogen 100 Grm. Rechnet man dies zu der Masse des Wassers, und nimmt die spezifische Wärme des Platins nach Regnault zu 0,0324 an, so müssen durch diesen Umstand die Resultate wesentlich modificirt werden. So wird durch diese Berücksichtigung die spezifische Wärme des Gadolinites, die bei dem Versuche I. zu 0,139 bestimmt worden auf 0,1437, also sehr bedeutend erhöht. Wenn man will, kann man ebenso die Resultate der übrigen Versuche verbessern; ich habe indessen schon oben bemerkt, daß es mir nicht darauf ankam, eine absolute Richtigkeit zu erlangen, sondern nur eine relative.

#### Geglühter Gadolinit.

Nachdem durchs Glühen die Lichterscheinung sich gezeigt hatte, wurde der Gadolinit noch eine halbe Stunde hindurch dem Rothglühen ausgesetzt.

Die Temperatur, bei welcher die Lichterscheinung des Gadolinits erfolgt, liegt zwischen dem Schmelzpunkte des Zinks und dem des Silbers. Die Versuche wurden auf die Weise angestellt, daß das grobe Pulver des Gadolinits in einem Glasrohre, das an einem Ende zugeschmolzen war, mit verschiedenen Metallen einem möglichst gleichförmigen Kohlenfeuer ausgesetzt wurde, bis die Lichterscheinung sich zeigte, worauf das Rohr sogleich aus dem Feuer genommen wurde. Zinn, Blei und Antimon waren dabei vollständig geschmolzen; eine kleine runde Stange Zink war nur an den Seiten, und nicht zu einer Kugel geschmolzen, sondern nur platt geworden. Silber indessen war gar nicht angegriffen worden.

Ich habe mich auch des Wedgwood'schen Pyrometers bedient, um die Temperatur zu messen, bei welcher der Gadolinith die Lichterscheinung zeigt. Der Thoncylinder zeigte dabei eine Verengung von nur einem Grade, was nach Wedgwood einer Temperatur entspricht, die etwas höher ist als die des schmelzenden Zinks.

	Menge des angewandten geglähten Gadolinits in Grammen	Temperatur desselben vor dem Mengen	Menge des angewandten Wassers in Grammen	Temperatur desselben vor dem Mengen	Temperatur des Gemenges	Specifische Wärme
I	51,416	82,2°	100	18,7	22,8	0,127
II	54,188	86,3	100	19	23,5	0,132
III	54,257	96,2	100	20,7	25,7	0,130
IV	54,571	72	100	20,4	23,8	0,129
V	54,210	50,9	100	21,6	23,4	0,121
VI	53,154	71,1	100	21,8	24,9	0,126
VII	53,021	59,6	100	21,4	23,85	0,129
VIII	52,634	57,7	100	22,2	24,4	0,126
IX	52,493	74,3	100	21,5	24,8	0,127
X	53,850	60,6	100	21,95	24,4	0,126
XI	53,544	68	100	21,5	24,5	0,129
XII	53,478	88,5	100	21,6	26	0,131
XIII	53,472	70,5	100	21,8	25	0,131
XIV	53,417	59,7	100	22,1	24,55	0,130
XV	53,365	65,8	100	21,3	24,2	0,130
XVI	52,304	63,1	200	21,8	23,2	0,131
XVII	53,247	76,3	100	21,4	25	0,131
Mittel						0,128

Es ergibt sich aus diesen Untersuchungen, daß durch das Glühen des Gadolinit die spezifische Wärme vermindert wird, und zwar beinahe um  $\frac{1}{13}$ .

Aber eine solche Veränderung der Wärmecapazität kann sich einfach durch die Vermehrung der Dichtigkeit erklären lassen, welche der Gadolinit durch das Glühen erhält. Denn wir sehen im Allgemeinen, daß durch ein erhöhtes spezifisches Gewicht die spezifische Wärme vermindert wird, obgleich auch Fälle vom Gegentheil bekannt sind. Aber nicht füglich wird dadurch die Lichterscheinung erklärt, welche durch das Glühen entsteht. Daß diese Lichterscheinung aber wirklich beim Gadolinit durch eine plötzliche Entwicklung von Wärme bedingt wird und daher ein wirkliches Erglühen ist, habe ich direct durch Anwendung einer Art von Luftthermometers nachgewiesen. Ich legte ganze Stücke des ungeglühten Gadolinit in eine Glasröhre von möglichst engem Durchmesser und von schwer schmelzbarem Glase, welche an einem Ende zugeschmolzen worden war. Mit dem offenen Ende war die Glasröhre mit einer langen Thermometeröhre luftdicht in Verbindung gebracht, welche am Ende gebogen, in eine Flüssigkeit tauchte. Die Glasröhre mit den Gadolinitstücken wurde durch Kohlenfeuer zum gleichförmigen Glühen gebracht, wodurch ein Theil der erhitzten Luft in einem gleichförmigen Strome durch die Flüssigkeit stieg. So wie aber bei einigen Stücken des Minerals die Lichterscheinung sich zeigte, wurde plötzlich die Luftentwicklung bedeutend stärker, nach Beendigung der Lichterscheinung aber so gleichförmig wie vorher <sup>1)</sup>.

Diesen Versuch habe ich sehr oft mit demselben Erfolge wiederholt. Als ich in demselben Apparate Chromoxyd auf ähnliche Weise behandelte, zeigte sich während der Lichterscheinung ebenfalls eine reichlichere Luftentwicklung, doch nicht so auffallend wie beim Gadolinit. Noch etwas weniger auffallend war das Resultat bei der Titansäure, welche aus ihren sauren Lösungen durch Ammoniak gefällt worden war. Die Lichterscheinung und die gleich darauf

1) Pogg. Ann. Bd. 59, S. 479.

folgende stärkere Luftentwicklung ist bei der Titansäure um so schwächer, je mehr die gefällte Säure mit heissem Wasser ausgewaschen worden ist.

## II. Samarskit.

Dieses merkwürdige Mineral aus dem Granite des Ilmengebirges in Sibirien ist zuerst von meinem Bruder beschrieben worden <sup>1)</sup>. Er nannte es Uranotantal, da er durch Löthrohrversuche die Gegenwart des Uranoxyds und der Tantalsäure darin gefunden hatte. Hermann fand darin auch Yttererde und nannte es *Yttroilmenit* <sup>2)</sup>. Das Mineral wurde darauf durch die HH. Wornum und v. Peretz in meinem Laboratorium analysirt, und da es keine Tantalsäure, sondern eine Säure des Niobs enthält, so erlaubte ich mir, es zu Ehren des Hrn. v. Samarski, durch dessen gefällige Uebersendung großer Mengen ich in den Stand gesetzt wurde, umfassende Untersuchungen mit diesem interessanten Minerale anzustellen, Samarskit zu nennen.

Der Samarskit zeigt beim Glühen eine schwächere Lichterscheinung als der Gadolinit; bei manchen Stücken ist dieselbe oft nicht wahrzunehmen. Aber durch das Glühen entsteht nicht, wie man vermuthen sollte, eine Verringerung, sondern eine Vergrößerung des Volums, und das specifische Gewicht des geglühten Samarskits ist nicht unbedeutend geringer als das des ungeglühten.

Diese Anomalie bestimmte mich, fernere Untersuchungen mit diesem Minerale anzustellen. Ich wurde dabei auf die liberalste Weise durch Hrn. v. Samarski unterstützt, der eine sehr bedeutende Menge dieses seltenen Fossils zu meiner Disposition stellte. Leider waren die meisten Stücke dieses Samarskits innig mit Columbit durchwachsen, von welchem sie nur auf eine mühsame Weise mechanisch zu trennen waren.

Was die ferneren chemischen Untersuchungen betrifft,

1) Pogg. Ann. Bd. 48, S. 555.

2) Journ. für prakt. Chem. Bd. 38, S. 119.

die ich mit dem Samarskit theils selbst angestellt habe, theils in meinem Laboratorium anstellen liefs, so behalte ich mir vor, darüber später ausführliche Mittheilungen zu machen. Hier will ich nur der Versuche Erwähnung thun, die ich hinsichtlich der Dichtigkeit und der specifischen Wärme des ungeglühten und des geglühten Samarskit angestellt habe.

Durch das Glühen erleidet das Mineral keine Veränderung im äufsern Ansehn, und unterscheidet sich dadurch sehr von dem Gadolinit. Beim Zutritt der Luft wurden die obersten Stücke nach dem Glühen bisweilen nur etwas hellbräunlich.

Die Dichtigkeit des Samarskits weicht in den verschiedenen Stücken ebenso von einander ab, wie bei dem Gadolinit. Stücke des Samarskits, die ich zu früheren Untersuchungen angewandt hatte, zeigten ein specifisches Gewicht von 5,625, von 5,617 und von 5,6142. Die Stücke, welche Hr. v. Peretz zur Analyse anwandte, hatten die Dichtigkeit 5,68 und als ich dieselbe an andern Exemplaren, die ich von Hrn. v. Samarski erhalten hatte, bestimmte, fand ich dieselbe zu 5,717. Hr. Chandler, der den Samarskit zuletzt in meinem Laboratorium analysirt hat, fand das specifische Gewicht des ungeglühten Samarskits 5,746 und 5,739.

Die Dichtigkeit des geglühten Samarskits ist beträchtlich geringer. Samarskit von dem specifischen Gewichte 5,601 zeigte nach dem Glühen und nach der Lichterscheinung eine Dichtigkeit von 5,485, von 5,407 und von 5,3736. Samarskit von dem specifischen Gewichte 5,715 hatte nach dem Glühen und der Lichterscheinung die Dichtigkeit 5,3735. Eine kleine Menge von Samarskit, die ich mittelbar durch Hrn. Hermann erhalten hatte, zeigte im ungeglühten Zustande eine Dichtigkeit von 5,703, im geglühten dagegen von 5,454.

Von den Stücken des Samarskits, welche zur Bestimmung der specifischen Wärme dienten, zeigte ein Theil eine Dichtigkeit von 5,6005. Nachdem aber das Mineral bei diesen Untersuchungen zu sehr oft wiederholten Malen mit warmem Wasser, aber nie mit kochendem, behandelt

worden war, wurde die Dichtigkeit noch einmal geprüft; sie war 5,615. Sie hatte sich also nicht wesentlich verändert. Als aber dieser Samarskit geglüht wurde, zeigte er auffallender Weise keine Lichterscheinung. Durch die oftmalige Behandlung mit warmem Wasser hatte er die Eigenschaft verloren beim Glühen die Lichterscheinung zu zeigen. Das specifische Gewicht dieses geglühten Samarskit war 5,475.

Hr. Chandler bestimmte die Dichtigkeit eines geglühten Samarskit zu 5,649 und 5,511 der im ungeglühten Zustand das specifische Gewicht 5,746 und 5,739 hatte.

Durchs Glühen erleidet der Samarskit zwar einen Gewichtsverlust, der aber nicht bedeutend und nicht gröfser ist wie der, welcher unter gleichen Umständen beim Gadolinit eintritt. Der Gewichtsverlust beim Samarskit ist schwer mit Genauigkeit zu bestimmen, wenn man zugleich auch die Lichterscheinung wahrnehmen will. Durchs Erhitzen decrepitirt nämlich das Mineral mit gröfserer Heftigkeit, als diefs sonst bei decrepitirenden Verbindungen der Fall ist, wobei ich indessen bemerken mufs, dafs manche Stücke oft nicht oder wenig heftig decrepitiren. Bei meinen früheren Versuchen betrug der Gewichtsverlust 0,44 und 1,02 Proc.; er ist aber aus der angeführten Ursache bestimmt geringer. Bei einem späteren Versuch, als 8,516 Grm. des Minerals in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr dem Glühen unterworfen wurden, wurde ein Glühverlust von 0,038 Grm. also von 0,44 Proc. erhalten. Aber auch bei diesem Versuch ist der Verlust geringer, weil auch hierbei trotz aller Vorsicht eine sehr geringe Menge durch das heftige Decrepitiren verloren ging. — Chandler hat einen Glühverlust von 0,37 und von 0,31 Proc. erhalten.

Die Bestimmung der specifischen Wärme geschah ganz auf dieselbe Weise wie beim Gadolinit durch Mengen mit warmem Wasser. Da auch bei diesen Versuchen nicht Rücksicht auf die störenden Elemente genommen wurde, so zeigen auch diese Resultate nicht die wahre Wärmecapacität verglichen mit der des Wassers an, dahingegen wohl

das richtige Verhältniß zwischen der specifischen Wärme des ungeglühten und des geglühten Samarskit, da alle Versuche unter vollkommen gleichen Verhältnissen ausgeführt wurden. Auch die Beziehung der Wärmecapacitäten des Samarskits zu der des Gadolinit ist aus denselben Ursachen die wahre. Bei allen Versuchen geschah das Mengen in derselben Platinschale mit demselben Platinspatel.

Die Resultate der Versuche sind folgende:

#### Ungeglühter Samarskit.

	Mengen des ange- wandten ungeglühten Samarskits in Grammen	Tempera- tur dessel- ben vor dem Mengen	Mengen des ange- wandten Wassers in Grammen	Tempera- tur dessel- ben vor dem Mengen	Tempera- tur des Gemenges	Spec. Wärme
I	27,363	80° C.	50	16,3° C.	19,6° C.	0,100
II	27,253	61,8	50	16,3	18,6	0,098
III	27,228	69	50	15,2	17,9	0,097
IV	27,178	54	50	16,8	18,8	0,104
V	27,175	68,5	50	16,4	19,2	0,104
VI	27,152	70,2	50	16,7	19,45	0,100
VII	27,102	70	50	16,68	19,5	0,103
VIII	26,98	81,2	50	17	20,3	0,100
IX	26,914	68	50	17	19,6	0,100

Mittel 0,10066

#### Geglühter Samarskit.

	Mengen des ange- wandten geglühten Samarskits in Grm.	Tempera- tur dessel- ben vor dem Mengen	Mengen des ange- wandten Wassers in Grammen	Tempera- tur dessel- ben vor dem Mengen	Tempera- tur des Gemenges	Spec. Wärme
I	26,328	92,7° C.	50	13,55° C.	17,4° C.	0,097
II	26,123	66,75	50	14,25	16,7	0,094
III	26,033	56	50	13,3	16,3	0,097
IV	25,905	59	50	14,2	16,2	0,090
V	25,842	51	50	13,9	15,7	0,098
VI	25,785	54,25	50	14,75	16,6	0,095
VII	25,668	54,6	50	15,2	17	0,094
VIII	25,598	56,2	50	15,35	17,3	0,098
IX	25,438	65,3	50	15,08	17,5	0,099
X	25,336	52	50	12,9	14,8	0,100
XI	24,985	61,9	50	14,6	16,8	0,097
XII	24,9	54,75	50	14,5	16,4	0,099
XIII	24,824	62,3	50	15,08	17,2	0,095

Mittel 0,096

21 \*

Es scheint zwar ein Unterschied in der Wärmecapacität des ungeglühten und des geglühten Samarskit statt zu finden, der aber jedenfalls ein sehr geringer ist. Auch ergibt sich ein solcher Unterschied nur aus den Mitteln der Resultate, denn nach einigen Versuchen ist die spezifische Wärme des geglühten Minerals gröfser als die des ungeglühten. Es ist hierbei ferner noch zu bemerken, dafs das Mineral bei den verschiedenen Versuchen bis zu verschiedenen Temperaturen erhitzt worden war; die Wärmecapacität desselben kann aber bei verschiedenen Temperaturen eine etwas andere seyn.

Ebenso ungenügend, wie diese Versuche über die Wärmecapacität des Samarskits in seinem ungeglühten und in seinem geglühten Zustande waren die, welche über das Freiwerden von Wärme während des Glühens beim Auftreten des Lichtphänomens angestellt wurden. Ich habe schon vor längerer Zeit erwähnt, dafs ich beim Glühen des Samarskits kein Freiwerden von Wärme bemerken konnte, indem ich denselben Apparat anwandte, den ich bei dem Gadolinit, dem Chromoxyd und der Titansäure benutzt hatte <sup>1)</sup>. Bei diesem Versuche indessen standen mir nur geringe Mengen zu Gebote. Aber ich habe, nachdem ich in den Stand gesetzt wurde, mit bedeutenden Quantitäten zu arbeiten, sehr oft mit grofsen Mengen den Versuch wiederholt, aber beim Sichtbarwerden der Lichterscheinung nie unzweideutig ein Freiwerden von Wärme bemerken können, wie beim Gadolinit und den genannten Metalloxyden.

Der Samarskit kann zwar vor dem Löthrohre an den Kanten zu einem schwarzen Glase geschmolzen werden, aber bei den beschriebenen Versuchen, bei welchen das Mineral nur bis zur Lichterscheinung erhitzt wurde, was keine sehr erhöhte Temperatur erfordert, blieb er vollkommen unverändert, und die Bruchstücke desselben waren nach dem Rothglühen ebenso scharfkantig wie vor dem Glühen, und hatten überhaupt, wie schon oben bemerkt wurde, dadurch gar keine sichtliche Veränderung erlitten. Man kann

1) Pogg. Ann. Bd. 73, S. 474.



daher die geringere Dichtigkeit des geglühten Samarskits nicht einer Schmelzung, wenn auch nur einer anfangenden, zuschreiben, durch welche sehr viele krystallisirte Körper amorph werden und eine Volumsvergrößerung erleiden.

Während beim Gadolinit die Lichterscheinung, welche derselbe beim Erhitzen erleidet, genügend aus dem Freiwerden der Wärme erklärt wird, das direct nachgewiesen werden kann, und daher in einem wirklichen Glühphänomen besteht; während auch die Volumsverminderung durch das Glühen und der dadurch erfolgende mehr indifferente Zustand damit im innigen Zusammenhange steht, sehen wir beim Samarskit durch das Glühen zwar eine Lichterscheinung entstehen, bemerken aber dabei kein Freiwerden von Wärme und keine gröfsere Dichtigkeit, sondern sogar eine nicht unbedeutende Volumsvergrößerung.

Wir können die Wärme, die man im ungeglühten Gadolinit annehmen kann, und die derselbe verliert, wenn er in einen dichteren Zustand übergeht, gebundene oder latente Wärme nennen, wie die, welche bemerkbar wird, wenn ein Körper einen dichteren Aggregatzustand annimmt. Die Wärme, welche bei dem Uebergang in eine isomere Modification frei wird, hat Graham schon vor längerer Zeit so genannt <sup>1)</sup>. Obgleich wir noch gar keinen Zusammenhang zwischen der latenten und der specifischen Wärme kennen, so finden wir doch im Allgemeinen, wenn auch nicht immer, dafs dieselben Körper, wenn sie in einen dichteren Zustand versetzt werden, eine geringere Wärmecapacität erhalten. Wir finden auch beim geglühten Gadolinit eine geringere specifische Wärme als beim ungeglühten; aber beim ungeglühten und geglühten Samarskit ist in dieser Hinsicht der Unterschied so gering, dafs man nicht mit völliger Gewissheit behaupten kann, ob überhaupt ein solcher Unterschied in der That stattfindet.

Nur in einer Hinsicht zeigen der geglühte Gadolinit und der geglühte Samarskit eine gewisse Aehnlichkeit. Der Samarskit ist im ungeglühten Zustand durch Chlorwasserstoff-

1) Pogg. Ann. Bd. 48, S. 344.

säure, obgleich schwer, aufschliefsbar; er verliert aber diese Eigenschaft durchs Glühen.

Die Erscheinungen, welche wir vor und nach dem Glühen beim Gadolinit wahrnehmen, sind also alle genügend zu erklären, und wir müssen die Lichterscheinung, welche er bei erhöhter Temperatur zeigt, für ein zwar interessantes Phänomen halten, das uns noch Aufschlüsse über die latente Wärme der Körper geben kann, das aber mit den Ansichten, welche wir über die Materie und ihr Verhältnifs zur Wärme haben, nicht im Widerspruch steht. — Von derselben Art; wie die Lichterscheinung beim Gadolinit, sind wohl die, welche andere Mineralien, einige Oxyde, namentlich aber gewisse metallische Säuren bei erhöhter Temperatur zeigen, welche wohl alle nach dem Glühen eine gröfsere Dichtigkeit erhalten.

Der Samarskit macht aber eine Ausnahme. Wenn wir die Lichterscheinung, welche er beim Glühen zeigt, analog wie beim Gadolinit und andern Körpern, für ein Freiwerden von latenter Wärme halten, so steht damit im Widerspruch, dafs man dieses Freiwerden nicht direct nachweisen kann. Ist nun vielleicht diese Wärme zur Ausdehnung des Minerals verbraucht worden, und rührt die geringere Dichtigkeit, welche der Samarskit nach dem Glühen zeigt, von diesem Umstande her? Jedenfalls kann man für jetzt keine andere Erklärung von dieser Anomalie geben, und immer bleibt es auffallend, dafs eine Lichterscheinung sich zeigt, welche mit keinem wahrnehmbaren Freiwerden von Wärme verbunden ist.

Wir finden eine Aehnlichkeit zwischen der Lichterscheinung, welche der Samarskit beim Glühen zeigt, und dem Leuchten, welches die Krystalle der arsenichten Säure zeigen, wenn sie sich aus der Lösung der glasartigen Modification derselben in Chlorwasserstoffsäure abscheiden. Auch bei dem Leuchten dieser Krystalle kann keine Wärmeentwicklung wahrgenommen werden. Ich bediente mich zu diesem Versuche einer ähnlichen Vorrichtung, wie ich sie beim Gadolinit, Samarskit und mehreren Oxyden angewandt

hatte. Es wurde ein geräumiger Glaskolben mit einer heißen concentrirten chlorwasserstoffsäuren Lösung der glasartigen arsenichten Säure angefüllt, derselbe mit einem Kork luftdicht verschlossen, durch welchen eine sehr lange Thermometerröhre ging, deren gebogenes Ende in eine gefärbte Flüssigkeit tauchte. Beim langsamen Erkalten, wobei die Krystallisation der arsenichten Säure unter sehr starker und glänzender Lichterscheinung stattfand, stieg langsam aber gleichförmig die Flüssigkeit in die Thermometerröhre, ohne daß bei aller Aufmerksamkeit bei diesem Steigen ein Schwanken derselben beobachtet werden konnte <sup>1)</sup>.

Nach Guibourt hat die glasartige arsenichte Säure ein höheres specifisches Gewicht als die porcellanartige oder krystallinische. Er hat dasselbe bei ersterer zu 3,738, bei letzterer zu 3,699 bestimmt. Es ist wahrscheinlich, daß letzteres noch geringer ausgefallen wäre, wenn zur Bestimmung der Dichtigkeit nicht die porcellanartige Säure angewandt worden wäre, sondern die deutlich krystallisirte, wie sie aus einer heißen chlorwasserstoffsäuren Lösung durch Erkalten erhalten wird. Denn gewöhnlich ist bei der im Handel vorkommenden porcellanartigen Säure der Uebergang von der amorphen Structur in die krystallinische noch nicht vollkommen vollendet, und sie enthält daher oft noch geringere Mengen von glasartiger Säure, und ist dadurch im Stande, nach der Lösung in Chlorwasserstoffsäure bisweilen ein Leuchten, aber ein sehr schwaches hervorzu bringen. Daß übrigens die geschmolzene arsenichte Säure eine größere Dichtigkeit als die krystallinische besitzt, ist nicht etwas Gewöhnliches, denn das Umgekehrte, daß nämlich die Verbindungen im geschmolzenen Zustande ein niedrigeres specifisches Gewicht haben, scheint häufiger stattzufinden.

Man sieht also, daß, wenn die arsenichte Säure aus einer Modification in die andere übergeht, eine Lichterscheinung, aber kein Freiwerden von Wärme, dafür aber eine gerin-

1) Pogg. Ann. Bd. 52, S. 595.

gere Dichtigkeit wahrzunehmen ist, wie wir dieß auch beim Samarskit haben stattfinden sehen.

Wenn es erlaubt ist, aus den beschriebenen wenigen Versuchen, allgemeinere Schlüsse zu ziehen, so scheint aus diesen sich zu ergeben, dafs, wenn bei dem Uebergange von gewissen Körpern aus einer isomerischen Modification in eine andere eine plötzliche Lichterscheinung sich zeigt, dieselbe von zweierlei Art seyn kann. Sie ist entweder mit einem deutlichen Wahrnehmen von Wärme verbunden, und dann erfolgt eine Volumsverminderung des Körpers, und dieß ist wohl der häufigste Fall, oder es kann bei der Lichterscheinung kein Freiwerden von Wärme bemerkt werden, und dann ist der Uebergang aus der einen in die andere Modification mit einer Volumsvermehrung verknüpft. Da nun bei den meisten isomerischen Veränderungen, welche die Körper erleiden, und bei denen keine Lichterscheinung zu bemerken ist, Wärme frei wird, so ist, wenn eine geringere Dichtigkeit nach der Veränderung und kein wahrnehmbares Freiwerden von Wärme sich zeigt, diese Wärme wohl zur Ausdehnung des Volums verbraucht worden.

Aber diese Versuche geben uns keinen Aufschluß über die Ursach der Lichterscheinung selbst und haben nur gezeigt, dafs dieselbe nicht, oder wenigstens nicht immer in einem Glühen besteht, welches durch Freiwerden von Wärme hervorgebracht wird. Auch die Beziehung, welche zwischen der latenten und der specifischen Wärme stattfindet, wird dadurch nicht aufgeklärt.

Wenn eine Verbindung durch Einfluß einer erhöhten Temperatur in eine andere isomerische übergeht, so mag bei mehr zusammengesetzten Körpern die entstandene Verbindung oft nur eine Mengung von zwei neu entstandenen Verbindungen seyn. So zerfällt chlorsaures Kali durch eine erhöhte Temperatur, vielleicht ehe sich aus ihm Sauerstoffgas entwickelt, in Chlorkalium und in überchlorsaures Kali ( $4\text{K}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}\text{Cl} = 3\text{K}\ddot{\text{O}}\ddot{\text{O}}\text{Cl} + \text{K}\text{Cl}$ ). Wir können dabei nicht deutlich ein Erglühen wahrnehmen. Mengt man aber das chlorsaure Kali mit Braunstein oder auch mit anderen Oxy-

den, so wird bekanntlich, wie dies Döbereiner zuerst gezeigt hat, ohne dafs diese sich verändern, die Sauerstoffgasentwicklung durch erhöhte Temperatur ganz außerordentlich beschleunigt, aber dann findet eine deutliche Lichterscheinung statt, welche sich durch die ganze Masse zieht. Es entwickelt sich aus der Mengung schon bedeutend viel Sauerstoffgas, ehe dieses Phänomen eintritt, und zwar reichlicher, als wenn chlorsaures Kali ohne gemengt mit Braunstein zu seyn, derselben Hitze ausgesetzt wird. So wie aber die Lichterscheinung eintritt wird die Sauerstoffgasentwicklung noch weit stürmischer. So wie jene aber die Masse ganz durchzogen und gänzlich aufgehört hat, so hört auch plötzlich die Gasentwicklung auf. Chlorsaures Kali kann durch eine gelinde Hitze, die nur wenig höher seyn darf, als zum Schmelzen des Salzes gehört, in Chlorkalium und in Sauerstoffgas zersetzt werden, ohne dafs sich überchlorsaures Kali bildet. Es gehört aber eine sehr lange Zeit dazu, um selbst nur eine sehr geringe Menge des Salzes auf diese Weise in Chlorkalium umzuwandeln. Durch die Mengung mit Braunstein oder mit andern Körpern entwickelt sich aus dem chlorsauren Kali gleich anfangs mehr Sauerstoffgas als wenn dasselbe ungemengt angewandt wird, weil es in einer gröfseren Zertheilung ist, und zum Zusammenfließen gehindert wird. In dem Augenblick aber, wo das Salz in überchlorsaures Kali zerfällt, wird latente Wärme frei, aber auch in demselben Augenblick wird durch die freigewordene Wärme das erzeugte überchlorsaure Kali zersetzt, und eine äußerst stürmische Entwicklung von Sauerstoffgas hervorgebracht, welche aber plötzlich aufhört, wenn die letzte Menge des überchlorsauren Kalis sich gebildet, und darauf zersetzt hat. Dafs man nur nach der Mengung mit Braunstein dies Erglühen bei dem Uebergang des chlorsauren Kalis in überchlorsaures deutlich wahrnehmen kann, ist ebenfalls eine Folge der Zertheilung; das Salz kann nicht zusammenfließen, wodurch die Umwandlung in überchlorsaures Kali und das Freiwerden der latenten Wärme weit allmählicher vor sich geht und ein

sichtliches Erglühen dann nicht mehr deutlich wahrgenommen werden kann.

Das auffallendste Freiwerden von latenter Wärme veranlaßt durch den Uebergang eines einfachen Körpers in eine allotropische Modification findet wohl beim Antimon statt, wenn dieses aus der Lösung des Chlorids an dem negativen Pole einer schwachen elektrischen Säule sich abgesetzt hat, und mit einem harten Körper geritzt wird. Die Erhöhung der Temperatur dabei ist so stark, daß etwas Metall sich in Oxyd verwandelt, und ein kleines Wölkchen von weißem Dampfe bildet, das zum Theil auch wohl von der geringen Menge des Chlorids herrührt, welches noch zwischen dem metallischen Antimon eingeschlossen ist. Ich habe hierbei nie eine Lichterscheinung wahrnehmen können, aber Gore, dem wir die Entdeckung dieser interessanten Erscheinung verdanken, führt an, daß die Wärmeentwicklung zuweilen mit einem Blitze begleitet sey <sup>1)</sup>.

Die Umwandlung dieses Antimons in die allotropische Modification findet auch statt, wenn man dasselbe, statt mit einem harten Körper zu ritzen, nur schwach erwärmt. Die Umänderung erfolgt dadurch ebenso plötzlich, aber auch hierbei habe ich keine Lichterscheinung bemerken können. Dieses Uebergehen in eine andere Modification ist also eine ganz ähnliche, nur noch auffallendere wie die, welches Hitdorff beim Selen bemerkt hat. Die Wärme, die vom Ritzen selbst, oder von dem durch dasselbe hervorgerufenen Proceß erzeugt wird, scheint Ursache zu seyn, daß die Veränderung sich von der geritzten Stelle aus sogleich durch die ganze Masse verbreitet.

Die beiden Modificationen des Antimons unterscheiden sich sehr in der Dichtigkeit, doch läßt sich die des ungeritzten Antimons nicht genau bestimmen, da es in seinem Innern gewöhnlich zu sehr durch Chlorid verunreinigt ist. Aber es findet hier eine Verdichtung statt, die immer statt zu finden scheint, wenn der Uebergang in die allotropische Modification mit einer Wärmeentwicklung verbunden ist.

1) Pogg. Ann. Bd, 95, S. 173.

**X. Zur Theorie der Gährungs- und Verwesungserscheinungen, wie der Fermentwirkungen überhaupt;  
von Dr. Moritz Traube jun. in Ratibor.**

(Auszug aus einer demnächst im Drucke erscheinenden Schrift.)

I.

In einer demnächst im Druck erscheinenden Abhandlung »Theorie der Gährungs- und Verwesungs-Erscheinungen« habe ich zunächst nachgewiesen, dafs die von Mitscherlich und Schwann zur Erklärung der Gährungs- und Verwesungs-Erscheinungen aufgestellten Hypothesen theils nichts erklären, theils auch mit den Thatsachen im Widerspruch stehen.

Ich habe nachgewiesen, dafs die v. Liebig'sche Hypothese in den zu ihrer Begründung herangezogenen Thatsachen keine Stütze findet, indem sich dieselben nach andern bereits bekannten Principien viel besser erklären lassen. Ich habe aber diese Hypothese auch direct experimentell widerlegt.

Nach v. Liebig würde nämlich die durch gewisse Fermente bewirkte Oxydation von Alkohol, Wasserstoff u. s. w. dadurch hervorgerufen, dafs der Zustand der Verbrennung des Ferments sich auf die daneben befindlichen passiven Körper übertrüge.

Folgerecht müfsten also *alle* Körper, die sich leicht an der Luft oxydiren, die Verbrennung anderer neben ihnen befindlicher, leicht oxydabler Körper veranlassen. Diefs ist nun nicht der Fall, wie ich durch directe Versuche mit Pyrogallussäure und Schwefelkalium erwiesen habe. Diese beiden Körper bewirken bei dem Act ihrer langsamen Verbrennung in wässriger Lösung nicht die Oxydation von neben ihnen in Lösung befindlichem Traubenzucker, der unter andern weiter unten zu erörternden Umständen sehr leicht sich oxydirt.

Nachdem nun die sämmtlichen bisher aufgestellten Gährungstheorien widerlegt waren, wurde zunächst durch Versuche mit Diastase und Stärkelösung nachgewiesen, daß jedes Atom des passiven Körpers mit dem Ferment direct in Berührung kommen müsse, um eine Umwandlung zu erleiden, d. h. daß, wenn auch ein Ferment die Fähigkeit besitzt, fast unbegrenzte Mengen anderer Stoffe zu metamorphosiren, seine Wirkung sich doch niemals über seine chemische Anziehungssphäre hinaus erstreckt.

## II.

Die wahre Ursache der Gährungs-Erscheinungen beruht in nachstehend entwickelten, theils direct experimentell begründeten, theils aus bereits gegebenen Thatsachen unwiderleglich erschlossenen Principien:

1) Die Fäulniß- und Verwesungsfermente sind *bestimmte chemische Verbindungen*, entstanden aus der Umsetzung der Proteinstoffe mit Wasser (vielleicht unter Mitwirkung des Sauerstoffs), entstanden mithin durch einen chemischen Process, den wir kurzweg mit *Fäulniß* zu bezeichnen gewohnt sind.

So wenig bei der Veränderlichkeit der Fermente eine Reindarstellung möglich ist, so weisen doch alle Thatsachen darauf hin, daß sie in ihrer Zusammensetzung nur wenig von den Proteinstoffen abweichen können, aus deren Umsetzung mit Wasser sie entstanden sind.

2) Die in den Organismen vorhandenen Fermente sind, *höchster Wahrscheinlichkeit* nach, ebenfalls aus der Umsetzung der Proteinstoffe mit Wasser (vielleicht unter Mitwirkung des Sauerstoffs) entstanden; nur haben sie, als unter besonders, in den lebenden Organismen gegebenen Bedingungen gebildet, auch andere Eigenschaften, als die außerhalb der Organismen gebildeten Fäulnißfermente. Die Schwann'sche Hypothese, die die Fäulniß und Verwesung, als durch niedere Organismen, durch Lebensvorgänge bedingt, hinstellt, muß *umgekehrt* werden, d. h. die in der atomistischen Zusammensetzung der Proteinstoffe beruhende Fähigkeit, das Wasser zu zersetzen und Fermente



zu bilden, ist auch in den Organismen die Ursache der meisten Gährungsvorgänge, der meisten vital-chemischen Processe überhaupt.

3) Unter den innerhalb und außerhalb der Organismen gebildeten Fermenten giebt es

- a) solche, die bloß *freien* Sauerstoff mit Leichtigkeit aufzunehmen im Stande sind, und ihn nur lose gebunden halten (*Verwesungsfermente*);
- b) solche, die auch bereits gebundenen Sauerstoff aufnehmen, d. h. andere Körper mit Leichtigkeit zu desoxydiren im Stande sind. Der Vorgang der Desoxydation ist in den meisten Fällen folgender: Das Ferment zieht den Sauerstoff des Wassers an sich, während der passive Körper, z. B. Indigo oder Indigoschwefelsäure, den Wasserstoff aufnimmt. Das Wasser wird also hierbei durch Einwirkung zweier, sich gegenseitig unterstützenden Affinitäten resp. zum Sauerstoff und Wasserstoff zersetzt (*Reductionsfermente*);
- c) solche Fermente, die, auch ohne Hinzutreten einer zweiten Affinität zum Wasserstoff, das Wasser direct zu zersetzen im Stande sind, wobei sich der Wasserstoff frei entwickelt. Diese Fermente, oder dieß Ferment entwickelt sich im vorgeschrittenen Stadium der Fäulniß des Klebers und Käsestoffs. (Wir nennen es „*höchstes Fäulnißferment*“).

4) Alle diese Fermente haben die Fähigkeit, den auf die eine oder die andere Art aufgenommenen Sauerstoff auf andere Körper zu übertragen, d. h. von ihnen wieder reducirt und in den Stand gesetzt zu werden, neue Quantitäten Sauerstoff aufzunehmen, wieder zu übertragen u. s. w. Auf diese Weise vermögen alle Fermente freien oder gebundenen Sauerstoff in fast unendlicher Menge auf andere Körper zu übertragen, d. h. *Gährungen und Verwesungen zu bewirken*.

5) Die Fermentwirkungen äußern sich also in nachfolgender Weise:

- a) *Verwesungen* passiver Körper durch Verwesungsfermente, die den freien Sauerstoff der Atmosphäre aufnehmen, um ihn auf andere Körper selbst mit geringerer Affinität zum Sauerstoff zu übertragen.
- b) *Einfache Reductionen*. Hier nimmt das Ferment den Sauerstoff, der passive Körper den Wasserstoff auf.
- c) *Gährungen*, deren Resultat in der Desoxydation des einen Körpers, und in der Oxydation des andern Körpers besteht. In der warmen Indigküpe zersetzt das Ferment mit Hülfe des Indigos das Wasser. Der Farbstoff nimmt den Wasserstoff auf (wird reducirt), das Ferment übergibt den aufgenommenen Sauerstoff an die Gährungsproducte der Kleie (Milchsäure, Mannit u. s. w.).
- d) *Gährungen*, deren Resultat in der Desoxydation oder vielmehr Hydrogenisation einer Atomgruppe *A* eines Körpers, und in der Oxydation einer zweiten Atomgruppe *B* desselben Körpers besteht.

Hier zersetzt das Ferment mit Hülfe der einen Atomgruppe *A* das Wasser. *A* nimmt den Wasserstoff, das Ferment den Sauerstoff auf, um ihn auf die andere Atomgruppe *B* zu übertragen.

In der Gährung des Harnstoffs nimmt das Amid den Wasserstoff, das Ferment den Sauerstoff auf, um ihn an die übrigbleibende Atomgruppe abzugeben.

Es entsteht einerseits Kohlensäure, andererseits Ammoniak, die zusammen verbunden bleiben. Genau denselben Vorgang finden wir bei der alkoholischen Gährung des Traubenzuckers, wo ein wasserstoff- und sauerstoffreicheres Product sich bildet, die aber nicht mit einander verbunden bleiben. Hieher gehören überhaupt die meisten Gährungen.

- e) *Gährungen* durch das höchste Fäulnißferment, in denen sich Wasserstoff entwickelt und der passive Körper durch Vermittelung des Ferments den Sauerstoff des Wassers aufnimmt.

Am Schönsten zeigt sich diese Gährungsweise bei der fauligen Gährung des milchsauren Kalks. Die Milch-

säure besteht aus Ameisensäure, gepaart mit Aldehyd. Das Ferment oxydirt durch den dem Wasser entzogenen Sauerstoff die Ameisensäure zu Kohlensäure. Die Aldehyd-Atome werden frei und treten unter dem Einfluß der ebenfalls freiwerdenden Basis, des Kalks, zu der ihnen polymeren Buttersäure zusammen. Es ist übrigens nicht nöthig, daß der Wasserstoff in allen durch das höchste Fäulnisferment bewirkten Gährungen gänzlich frei werde; ein Theil oder die Gesammtmenge kann im status nascens an eine Atomgruppe des gährenden Körpers herantreten, wenn dieselbe Verwandtschaft zu diesem Element besitzt.

6) Es ist nun klar, daß die *Verwesungsfermente* am *Leichtesten* andere Körper oxydiren, da sie den der Atmosphäre entzogenen Sauerstoff nur sehr schwach festhalten. Die *Reductionsfermente* aber können ihren schon stärker gebundenen Sauerstoff nur an eine Atomgruppe mit größerrer Affinität zum Sauerstoff abgeben; das *höchste Fäulnisferment* endlich kann seinen durch Reduction des Wassers selbst aufgenommenen, mithin bereits sehr stark gebundenen Sauerstoff nur an solche Körper abgeben, die mit der energischsten Verwandtschaft zum Sauerstoff begabt sind. Bei der Wirkung der *Reductionsfermente* (sub 5 d) kommt aber nicht bloß die Affinität der einen Atomgruppe des passiven Körpers zum Sauerstoff, sondern auch die größere oder geringere Affinität der andern Atomgruppe zum Wasserstoff in Betracht. *Je größer diese Letztere ist, eine um so geringere Affinität zum Sauerstoff bedarf das Ferment, um die Wasserzersetzung zu Wege zu bringen und sich den Sauerstoff des Wassers anzueignen.*

7) Hieraus resultirt die Nothwendigkeit verschiedener Fermente für verschiedene passive Körper und es stellen sich in Bezug hierauf folgende, durch Thatsachen verificirte Möglichkeiten heraus:

- a) Hat in einem Körper eine Atomgruppe A bedeutende Affinität zum Wasserstoff, eine andere Atomgruppe B bedeutende Affinität zum Sauerstoff, so können ver-

schiedene Fermente die Gährung dieses Körpers bewirken, und zwar in einer nach Temperatur, neutraler oder alkalischer Reaction, oder nach der Verschiedenheit des Ferments verschiedenen Weise. Das Ferment vermag in solchem Falle selbst bei *geringer* Affinität zum Sauerstoff unter Mithülfe der Atomgruppe *A* das Wasser zu zersetzen, und wird andererseits selbst bei *starker* Affinität zum *O* von der Atomgruppe *B* reducirt werden können.

- b) Umgekehrt sind die sogenannten *specifischen* Fermente für solche Körper erforderlich, in welchen die Affinität der einen Atomgruppe *B* zum Sauerstoff nur um ein sehr Geringes größer ist, als die Affinität der andern Gruppe *A* zum Wasserstoff. In solchen Fällen ist der Affinität des Ferments zum Sauerstoff ein genau bestimmter Affinitätsgrad vorgeschrieben. Ist derselbe nur um ein Minimum überschritten, so kann das Ferment von *B* nicht mehr reducirt werden. Alsdann tritt
- c) der Fall ein, daß der passive Körper bloß Wasserstoff aufnimmt, ohne eine weitere Veränderung zu erleiden. Diefes ist der Fall bei der Reduction vieler Farbstoffe z. B. des Indigos durch Fermente. Hier kann eine eigentliche Gährung nur dann eintreten, wenn ein *zweiter* Körper gegenwärtig ist, dem das Ferment den aufgenommenen Sauerstoff abgeben kann.
- d) Umgekehrt: besitzt keine Atomgruppe eines Körpers Affinität zum Wasserstoff, dagegen energische Affinität zum Sauerstoff, so kann er nur durch das *höchste Fäulnißferment* eine Gährung erleiden, das schon für sich allein das Wasser zu zersetzen vermag. Hierbei wird der Wasserstoff frei, während der Sauerstoff durch Vermittelung des Ferments an eine Atomgruppe des passiven Körpers tritt, um sie in *allen* Fällen zu *Kohlensäure* zu oxydiren, denn nur die energischste Verwandtschaft zum Sauerstoff vermag hier noch dem Ferment das bereits so stark gebundene Oxygen zu

entziehen (s. oben 5e das über Buttersäuregährung Gesagte).

- e) Hat aber keine Atomgruppe eines Körpers Affinität zum Wasserstoff, noch auch eine Affinität zum Sauerstoff, die hinreicht, um den ihm durch das *höchste Fäulnisferment* gebotenen, schon stark gebundenen Sauerstoff anzuziehen, so ist *kein Reductions-* oder *Fäulnisferment* im Stande, ihn in irgend einer Beziehung zu verändern. Hierher gehören die Kohlenwasserstoffe, ferner Alkohol, Wasserstoff, Ammoniak und die Alkalöide als gepaarte Ammoniake (im Gegensatz zu den Amiden, die bei ihrer hervortretenden Verwandtschaft zum Wasserstoff so sehr zu Gährungen geneigt sind).
- f) Sehr viele dieser Körper können aber noch durch *Verwesungsfermente* oxydirt werden, die den der Atmosphäre entzogenen Sauerstoff nur lose gebunden enthalten und ihn leicht an andere Körper, selbst mit schwacher Affinität zum Sauerstoff, abgeben können. In ihrem Endresultat hat also die Verwesung mit der unter Wasserstoffentwicklung vor sich gehenden fauligen Gährung die größte Aehnlichkeit. Beide bewirken reine Oxydationen, jene durch den Sauerstoff der Atmosphäre, diese durch den Sauerstoff des Wassers.
- g) Sehr häufig kommen Gährungen im Innern einer Flüssigkeit und Verwesungen an deren Oberfläche gleichzeitig vor.

Bei der älteren Methode der Essigfabrikation, wo man direct zuckerhaltige Flüssigkeiten der Essiggährung unterwarf, entwickelte sich im Innern Kohlensäure und Alkohol, der an der Oberfläche durch ein Verwesungsferment zu Essigsäure oxydirt wurde.

Bei der Salpeterbereitung entwickelt sich, ähnlicher Weise im Innern der Salpeterwände, Kohlensäure und Ammoniak, das an der Oberfläche zu salpetersaurem Ammoniak sich oxydirt.

Läßt man Erbsen unter Wasser faulen, so bildet sich Buttersäure und Wasserstoffgas.

Werden solche Erbsen nach Beobachtungen von Sausure der Luft dargeboten, so oxydirt sich der Wasserstoff.

### III.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich zwar, dafs die von mir aufgestellte Theorie nicht nur mit allen vorhandenen Thatsachen übereinstimmt, sondern, dafs dieselben sogar eine nothwendige Consequenz der Theorie sind.

Indefs ist es immer noch nothwendig zu beweisen, dafs wirklich diese entwickelten, und keine anderen Ursachen den Gährungs- und Verwesungserscheinungen zu Grunde liegen. Es ist zu beweisen:

1) dafs die *Verwesungsfermente* wirklich Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, und durch andere Körper, die direct keinen freien Sauerstoff aufzunehmen vermögen, reducirt werden;

2) dafs die *Reductionsfermente* unter Hinzutreten einer zweiten Affinität zum Wasserstoff das Wasser zu zersetzen und den Sauerstoff sich anzueignen im Stande sind, dafs sie

3) diesen aufgenommenen, bereits früher *gebundenen* Sauerstoff ebenso an andere Körper oder Atomgruppen abzugeben im Stande sind, wie die Verwesungsfermente den der Atmosphäre entzogenen *freien* Sauerstoff;

4) dafs das höchste Fäulnißferment auch wirklich das Wasser direct unter Freimachung des Wasserstoffs zu zersetzen und den aufgenommenen Sauerstoff an andere Körper zu übertragen, fähig ist.

Ad 1. Dafs die Verwesungsfermente mit Begierde Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, ist eine längst bewiesene Thatsache. Schwieriger ist der Beweis, dafs sie die Verwesung anderer Körper, wie z. B. des Alkohols, nur dadurch bewirken, dafs sie von diesem *reducirt* werden.

*Direct* würde sich ein solcher Beweis nur durch Elementaranalyse der Verwesungsfermente in oxydirt und desoxydirt Zustand liefern lassen; dieß ist aber bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft vollkommen unmöglich. Der Beweis kann also nur *indirect* geführt werden.

In dieser Beziehung habe ich nun zunächst als allgemein gültiges Gesetz erwiesen, dafs:

*Wenn ein Körper A, der direct aus der Luft freien Sauerstoff aufnimmt, neben einem Körper B befindlich ist, der diefs nicht im Stande ist, der aber dem Körper A den aufgenommenen Sauerstoff zu entziehen vermag, in allen Fällen die Verwesung (langsame Verbrennung) einer unbegrenzten Menge von B durch eine verschwindend kleine Quantität von A bewirkt wird.*

Traubenzucker in kalischer Lösung vermag keinen Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen; fügt man aber eine kleine Menge von Indigschwefelsäure zu, so wird diese sofort reducirt, färbt sich aber an der Oberfläche blau, um den aufgenommenen Sauerstoff an den Zucker von Neuem abzugeben und so fort, bis die ganze Quantität des Zuckers sich oxydirt hat.

Es geht hier der nämliche Procefs wie bei der Bereitung der englischen Schwefelsäure aus schwefliger Säure durch Vermittlung einer geringen Menge von Stickstoffoxyd vor sich.

Ich habe erwiesen, dafs die durch Platin bewirkte langsame Verbrennung des Alkohols, Wasserstoffs u. s. w. durch den nämlichen Vorgang, d. h. durch die immer aufeinanderfolgende Oxydation und Reduction des Platins verursacht wird, dafs überhaupt in allen der directen Prüfung zugänglichen Fällen, wo die langsame Verbrennung unbegrenzter Mengen eines Körpers durch Vermittlung kleiner Mengen eines andern Körpers bewirkt wird, die Verwesung auf der abwechselnden Oxydation und Reduction des Vermittlers beruht.

Kein Theilchen des atmosphärischen Sauerstoffs geht an den passiven Körper, ohne zuvor mit dem Verwesungsvermittler verbunden gewesen zu sein.

Unter solchen Umständen ist nicht der geringste Grund vorhanden, gerade in dem einzigen Falle, wo kein directer Beweis möglich ist, bei der Function der Verwesungsfer-

mente einen andern Proceß anzunehmen um so weniger, als ich von dem durch Schönbein in den Kartoffeln nachgewiesenen Verwesungsferment gezeigt habe, dafs es, mit Luft in Berührung gebracht, immer neue Quantitäten Guajakharz zu oxydiren, resp. zu bläuen, im Stande ist.

Ad 2. Dafs faulende pflänzliche und thierische Theile auf andere Körper reducirend wirken, ist eine längst bekannte Thatsache.

Sie übertreffen hierin bei gewöhnlicher Temperatur fast alle andern uns bekannten Körper.

Ich habe mich durch Versuche überzeugt, dafs bei der Fäulniß *aller* Protein- und Leimstoffe Fermente mit stark reducirender Kraft entstehen.

Aber nicht blofs die *Fäulnißfermente* besitzen diese Fähigkeit: auch unter den in den *Organismen* vorkommenden Fermenten giebt es solche, denen sie in hohem Grade eigen ist.

Die Hefezellen, z. B. lebende Organismen, mit der Fähigkeit zu wachsen und sich zu reproduciren, enthalten ein die alkoholische Gährung verursachendes Ferment, das eine enorm reducirende Kraft besitzt.

Ganz frisch gewaschene Hefe, mit etwas verdünntem, kohlsaurem Ammoniak und Indigschwefelsäure versetzt, bewirkt die Reduction der letzteren, bei gewöhnlicher Temperatur unter Umständen in einigen Minuten.

Auch die Diastase scheint ähnliche Eigenschaften zu besitzen, doch habe ich sie nur in Form von Malzinfus, nicht in concentrirtem Zustande auf Indigschwefelsäure wirken lassen. Die andern organischen Fermente habe ich in dieser Beziehung noch nicht untersuchen können, doch werden vermuthlich die meisten, vielleicht alle mehr oder weniger reducirend wirken.

In welcher Art die Reduction der Indigschwefelsäure vor sich gehe, ob durch directe Entziehung des Sauerstoffs, oder durch Zersetzung des Wassers durch zwei sich wechselseitig unterstützende Affinitäten, ist eine alte Streitfrage, deren Schlichtung nicht hierhergehört. Die letzte Annahme



ist für uns die wahrscheinlichere, weil sie mit allen übrigen Gährungs-Erscheinungen besser übereinstimmt. Wir finden in der That fast bei allen Gährungsprocessen die Bestandtheile des Wassers mit in die Zersetzungsproducte eingehen, ein Beweis, daß es hier nicht als bloß passives Lösungsmittel dient.

Die Fermente vermögen natürlich nur eine begrenzte, ihrem Aequivalent entsprechende Menge eines andern Körpers zu reduciren. Fügt man zu einem Fäulnißferment, oder zu Hefe immer neue Portionen Indigschwefelsäure hinzu, so tritt bald ein Punkt vollkommener Sättigung des Ferments mit Sauerstoff ein, auf dem angelangt, es keine reducirende Wirkung mehr auszuüben vermag.

Ad 3. Um nachzuweisen, daß die Fermente den durch Reduction anderer Körper aufgenommenen Sauerstoff an dritte Körper abzugeben vermögen, fügte ich zu einer Mischung von Hefe, kohlensaurem Ammoniak und so viel Indigschwefelsäure, als die Hefe für sich allein nicht zu reduciren vermochte, etwas Rohrzuckerlösung. Es erfolgte nach einigen Stunden vollständige Reduction der Indigschwefelsäure, während eine gleiche Mischung, zu der kein Rohrzucker zugesetzt worden, sich fast gar nicht verändert hatte. Zucker für sich allein ist unter den nämlichen Umständen, ohne Mithülfe der Hefe, nicht im Stande Indigschwefelsäure zu reduciren.

Aehnliche Versuche mit nämlichem Erfolge machte ich auch mit Fäulnißfermenten.

In der warmen Indigküpe begegnet uns derselbe Proceß. Hier nimmt das Ferment unter Reduction des Indigblaus Sauerstoff auf, um dieselben auf die Gährungs-Producte der Kleie zu übertragen und sie zu Kohlensäure zu oxydiren.

Ich habe nachgewiesen, daß der Proceß der warmen Indigküpe auf keine andere Weise erklärt werden kann.

Es ist mir endlich auch gelungen nachzuweisen, daß nicht bloß die Fermente, sondern auch andere Körper von genau bekannter Zusammensetzung und Constitution die Fähigkeit besitzen, andern Körpern Sauerstoff zu entziehen,

um ihn an dritte Körper abzugeben, d. h. überhaupt bereits gebundenen Sauerstoff zu übertragen.

Traubenzucker vermag eine Kupferoxydlösung bei Gegenwart von viel Salmiak nicht zu reduciren, selbst nicht bei Kochhitze. Gießt man aber diese Mischung zu reducirter Indigschwefelsäurelösung, so wird diese sofort wieder blau und übergiebt den aufgenommenen Sauerstoff an den Zucker. Nach einiger Zeit ist durch Vermittlung der Indigschwefelsäure das Kupferoxyd gänzlich zu Oxydul reducirt, der Traubenzucker aber oxydirt. Die Indigschwefelsäure selbst bleibt hierbei natürlich unverändert.

Es ist dies ein den Gährungen völlig analoger Vorgang.

Das Merkwürdige dieses Experiments besteht darin, *dass die Indigschwefelsäure, die viel leichter reducirt wird als Kupferoxyd, nichts destoweniger diesem den Sauerstoff mit Leichtigkeit entzieht.*

Einer ähnlichen, höchst merkwürdigen, den bisher bekannten Affinitätsgesetzen widersprechenden Eigenthümlichkeit verdanken die Fermente die Fähigkeit, Gährungen zu erregen. *Sie werden leichter reducirt als solche Körper, denen sie selbst den Sauerstoff zu entziehen vermögen.*

Ad 4. Dafs das im vorgeschrittenen Stadium der Fäulnis des Klebers sich entwickelnde Ferment das Wasser zersetzt und Wasserstoff entwickelt, ist von Saùssure beobachtet worden. Das Nämliche beobachtet Proust bei der Fäulnis des Käses.

Wenn wir nun bei den durch diese Fermente hervorgerufenen Gährungen neben dem Wasserstoff immer auch Kohlensäure auftreten sehen, so liegt es wohl nach den vorangegangenen Deductionen und Thatsachen ohne weitere specielle Experimente auf der Hand, dafs auch hier der Sauerstoff, den das Ferment dem Wasser entzogen, auf eine Atomgruppe des gährenden Körpers übergegangen sey, die sich bei der hierzu nöthigen energischen Affinität zum Sauerstoff allemal zu Kohlensäure oxydirt.

## IV.

Wir kommen nun zur Erörterung der Frage, in wie weit sich die Verwesungs- und Gährungs-Erscheinungen auf die bis jetzt bekannten Affinitätsgesetze zurückführen lassen, denen sie völlig zu widersprechen scheinen.

Wir haben nachgewiesen, daß bei den Verwesungen der Vermittler *A* Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und von dem Körper *B*, der dies nicht direct im Stande ist, reducirt wird.

Man muß nun fragen: warum ist Körper *B*, der doch offenbar mehr Verwandtschaft zum Sauerstoff hat wie *A*, nicht im Stande, den Sauerstoff direct aus der Luft aufzunehmen, wozu bedarf er bei seiner größeren Affinität erst der Vermittlung von *A*?

Durch einfache Schlußfolgerungen aus gegebenen That- sachen gelangte ich zu dem Resultat, daß man hier nothwendig zwei Widerstände annehmen müsse, die sich der Aeußerung der Affinitäten entgegenstellen. Den einen, in dem elastischflüssigen Zustand des freien Sauerstoffs gegebenen Widerstand nenne ich den *Elasticitäts-Widerstand*, den andern, unzweifelhaft in der Lagerung der Atome des passiven Körpers gegebenen, nenne ich den *moleculären Widerstand*. Es ist mir danach möglich geworden, eine fast mathematische Analyse der Verwesungs-Erscheinungen zu geben.

Der Elasticitäts- und moleculäre Widerstand treten übrigens nicht bloß in den Verwesungs-Erscheinungen, sondern nachweisbar in sehr vielen andern chemischen Processen in die Erscheinung, und der moleculäre Widerstand namentlich ist es, der überhaupt die Existenz der meisten organischen Verbindungen den natürlichen Affinitäten ihrer Elemente zuwider möglich macht.

Bei den Gährungs-Erscheinungen und bei dem obigen Experiment mit Indigschwefelsäure, Traubenzucker und Kupferoxyd tritt uns eine ähnliche Frage wie bei den Verwesungsprocessen entgegen. Warum bedarf ein Körper *B* um einem Körper *A* Sauerstoff zu entziehen, erst eines Ver-

mittlers *C*; warum ist er bei gröfserer Affinität zum Sauerstoff diefs nicht direct im Stande.

Auch hier sind es zwei Widerstände, worunter unzweifelhaft auch der moleculäre, die der Aeuferung der Affinitäten entgegenstehen. Welcher Art der andere Widerstand sey, darüber giebt uns die Wissenschaft auf ihrem heutigen Standpunkt keinen Aufschluss.

*Die Eigenthümlichkeit der Fermente, Sauerstoff auffallend leichter anzuziehen und abzugeben als andere Körper, beruht unzweifelhaft darin, dafs sie diesen chemischen Veränderungen vermöge der Lagerung ihrer Atome einen verschwindend kleinen moleculären Widerstand entgegenstellen.*

Ich habe schliesslich nur noch zu erwähnen, dafs in einigen von mir gefundenen Thatsachen eine Erklärung dafür gegeben ist, warum *Salze antiseptisch* wirken.

Traubenzucker, der bei Erwärmung eine ammoniakalische Kupferoxydlösung ziemlich leicht reducirt, ist diefs bei Gegenwart einer gröfsern Quantität von Salmiak, selbst bei Kochhitze, nicht mehr im Stande. Weinsaures Ammoniak hat einen ähnlichen, aber nicht so hervortretenden Einfluss.

Auch die Reduction der Indigschwefelsäure durch Traubenzucker wird durch Salmiak, wenn auch nicht verhindert, aber doch deutlich erschwert. Es ist hieraus klar, dafs auch die Gährungsprocesse, die, wie wir gezeigt, *zunächst auf Reductionen beruhen*, durch Salze erschwert und verhindert werden müssen. Es ist die hinzutretende Affinität der Salze zu dem Wasser, die seiner, bei den meisten Reductions- und Gährungsprocessen anzunehmenden Zersetzung ein Hindernis entgegenstellt.

Ratibor, den 31. Januar 1858.

# *XI. Ueber den Carminspath; von F. Sandberger.*

In diesen Annalen (Bd. LXXX, S. 391) habe ich ein neues Mineral vor längerer Zeit beschrieben, welches sich am Ausgehenden der Grube Luise bei Horhausen in Rheinpreußen mit dem seither ebenfalls von mir näher besprochenen Beudantit und zwar der arsenikhaltigen Modification desselben gefunden hatte. Es war damals nicht möglich, die von mir gefundenen Bestandtheile Bleioxyd, Eisenoxyd und Arseniksäure quantitativ zu bestimmen. Seither ist es gelungen mit freilich geringer Quantität eine quantitative Analyse zu machen, die dem Minerale eine feste Stelle im Systeme anweisen wird. Dieselbe wurde unter Leitung des Hofraths Weltzien von dem Assistenten des chemischen Laboratoriums der polytechnischen Schule Hr. R. Müller aus Weiden ausgeführt. Wiederholt von mir angestellte Versuche bewiesen die Abwesenheit des Wassers in dem Minerale, ebenso fand ich keine Spur von Eisenoxydul. Das specifische Gewicht wurde  $= 4,105$  gefunden.

Das feingepulverte Mineral wurde bei gelinder Wärme in Salzsäure gelöst; in der Lösung wurde die Arseniksäure mittelst schwefliger Säure reducirt und durch Schwefelwasserstoff mit dem Blei ausgefällt; aus dem Filtrate wurde alsdann das Eisen mittelst Schwefelammonium abgeschieden. Schwefelarsen und Schwefelblei wurden mittelst Ammoniak getrennt, das Schwefelblei im Platintiegel mit chlorfreier rauchender Salpetersäure in schwefelsaures Bleioxyd umgewandelt und als solches gewogen. Das aus der ammoniakalischen Lösung mittelst Schwefelsäure wieder ausgefällte Dreifach-Schwefelarsen wurde als solches gewogen. Das mit Schwefelammonium gefällte Schwefeleisen wurde in Salzsäure bei Zusatz von chloresaurem Kali gelöst und aus der Lösung das Eisenoxyd mittelst Ammoniak gefällt.

Von Phosphorsäure waren zu geringe Spuren vorhanden, als daß sie hätten bestimmt werden können.

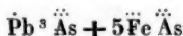
0,0680 Grm. Substanz

ergaben	0,0228	Pb	̈S	entspr.	24,55	Proc.	Pb
"	0,0206	Fe	̈S	"	30,29	"	Fe
"	0,0358	As	̈S	"	49,11	"	As
					<u>103,95.</u>		

Dafs die Procente der einzelnen Bestandtheile etwas zu hoch ausfielen, erklärt sich daraus, dafs die Asche der sehr kleinen Filtra gewogen wurde, was bei so geringer Quantität Einfluss auf das Resultat haben mufs.

				Verhältnifs.
49,11	As	enthalten	17,1	O 10
30,29	Fe	"	9,0	" 5,2
24,55	Pb	"	1,7	" 1

Das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basen zu dem der Säure ist darnach 6:10 oder 3:5 und wird durch die Formel



zwanglos ausgedrückt. Dieselbe verlangt in 100 Theilen:

48,5	As
28,1	Fe
23,5	Pb

Der Carminspath ist demnach wasserfreies dreibasisch-arseniksaures Blei-Eisenoxyd.

Es wäre wünschenswerth, dafs von dem äufserst seltenen, nur in den Sammlungen des naturhistorischen Museums zu Wiesbaden, des Polytechnicums zu Karlsruhe und der k. k. geologischen Reichsanstalt zu Wien vorhandenen Minerale gröfsere Partien aufgefunden würden, um die mineralogischen Charaktere genauer untersuchen und die Analyse mit gröfserer Quantität wiederholen zu können.

Karlsruhe, den 9. Febr. 1858.

## XII. *Ueber den Euklas vom Ural; von N. v. Kokscharoff.*

(Auszug aus einer in d. Petersb. Acad. am 10. Febr. (N. St.) gelesehenen  
Abhandlung.)

**U**nter mehreren mir zur Untersuchung gesandten Mineralien aus der Goldseife des Kaufmanns Bakakin (im südlichen Ural, im Lande der Orenburgischen Kosaken, in der Nähe des Flusses Sanarka, so wie aus anderen in der Umgegend derselben gelegenen) fand ich, zu meiner nicht geringen Ueberraschung, drei ausgezeichnet schöne Euklas-Krystalle. Vor dem Erscheinen einer ausführlicheren Abhandlung über den russischen Euklas, mit der ich mich jetzt gerade beschäftige, halte ich es nicht für überflüssig hier eine kurze Beschreibung dieses seltenen Minerals zu geben, dem man zum ersten Mal auf unserem Continent begegnet. Die Gegenwart des Euklases im Kosaken-Lande des südlichen Urals, zusammen mit anderen Mineralien, die von den brasilianischen gar nicht zu unterscheiden sind (wie z. B. Topas u. s. w.), zeigt uns in welchem Grade diese Gegend dem Diamantendistricte Brasiliens ähnlich ist.

Einer der oben erwähnten Krystalle hält ungefähr 24 Mllm. in Richtung der Verticalaxe, 13 Mllm. in Richtung der Orthodiagonalaxe und 7 Mllm. in Richtung der Klinodiagonalaxe; er ist ganz farblos und ganz durchsichtig. Der zweite Krystall hält in denselben Richtungen 17, 10 und 5 Mllm.; er ist auch ganz durchsichtig, doch von sehr schöner dunkel bläulichgrüner Farbe. Der dritte Krystall unterscheidet sich durch seine Gröfse und Farbe wenig von dem zweiten. Alle diese Krystalle sind sehr reich an Flächen, von welchen mehrere zu neuen Formen gehören. Besonders ist die Zone der Klinodiagonalaxe der Hauptform sehr entwickelt; in dieser Zone begegnet man nämlich, aufser den schon bekannten Klinodomen  $n = (P\infty)$  und  $o = (2P\infty)$ , noch die Klinodomen  $(3P\infty)$ ,  $(4P\infty)$  und  $(6P\infty)$ , die

bisher noch unbekannt waren. In der Reihe der Hemipyramiden kommt unter anderen eine neue Hemipyramide  $\mp (2P2)$  vor. Diese Formen, das Hemidoma  $\mp \frac{1}{2}P\infty$  (das im brasilianischen Euklas sehr selten vorkommt), und zum Theil auch die schöne dunkel bläulichgrüne Farbe, gehören zu den speciellen Merkmalen, die den russischen Euklas von dem brasilianischen unterscheiden. Die vollkommenste Spaltbarkeit geht in den Krystallen nach der Richtung des Klinopinakoïds ( $\infty P\infty$ ) und die weniger vollkommene nach der Richtung des Orthopinakoïds  $\infty P\infty$ .

Wenn man annimmt (wie Schabus es in seiner Monographie des Euklases gethan hat) daß die Grundform aus den Flächen der monoklinoëdrischen Hemipyramiden  $r$  (deren Flächen zu den vollkommensten Spaltungsflächen ( $\infty P\infty$ ) unter einem Winkel  $= 101^\circ 53'$  geneigt sind) und  $d$  (deren Flächen zu den vollkommensten Spaltungsflächen unter einem Winkel  $= 104^\circ 9'$  geneigt sind) gebildet ist (d. h.  $d = +P$  und  $r = -P$ ), so erhalten die Formen, die ich Gelegenheit gehabt habe an den Krystallen des russischen Euklases zu bestimmen, folgende krystallographische Zeichen:

## Hemipyramiden.

	Nach Weifs.	Nach Naumann.
$d$ . . .	$+(a:b:c)$	$+P$
$r$ . . .	$-(a:b:c)$	$-P$
	$+(a:b:\frac{1}{2}c)$	$+(2P2)$
$u$ . . .	$-(a:b:\frac{1}{2}c)$	$-(2P2)$
$f$ . . .	$+(a:b:\frac{1}{3}c)$	$+(3P3)$
$i$ . . .	$-(a:b:\frac{1}{3}c)$	$-(4P4)$
$e$ . . .	$+(a:\frac{1}{2}b:\frac{1}{3}c)$	$+(3P\frac{3}{2})$

## Klinodomen.

$n$ . . .	$(a:\infty b:c)$	$(P\infty)$
$o$ . . .	$(a:\infty b:\frac{1}{2}c)$	$(2P\infty)$
	$(a:\infty b:\frac{1}{3}c)$	$(3P\infty)$
	$(a:\infty b:\frac{1}{4}c)$	$(4P\infty)$
	$(a:\infty b:\frac{1}{6}c)$	$(6P\infty)$

## Hemidoma.

$(a:2b:\infty c)$	$\frac{1}{2}P\infty$
-------------------	----------------------

## Prismen.

$N$ . . .	$(\infty a:b:c)$	$\infty P$
$s$ . . .	$(\infty a:b:\frac{1}{2}c)$	$(\infty P2)$
$\zeta$ . . .	$(\infty a:\frac{1}{3}b:c)$	$\infty P9.$



In diesen Zeichen ist die Verticalaxe durch *a*, die Klinodiagonalaxe durch *b* und die Orthodiagonalaxe durch *c* bezeichnet worden.

Es scheint dafs die Bergkette, deren Felsarten das Material zu der Bildung der oben genannten Seifenwerken (mit Euklas, Smaragd, rothen Korund, Cyanit u. s. w.) lieferten, einen ganz besonderen Charakter, als die anderen darbietet. Auch Alexander von Humboldt bezeichnet auf seiner Karte, die zu Gustav Rose's Werke (Reise nach dem Ural und Altai u. s. w.) hinzugefügt ist, die Richtung dieser Bergkette ganz verschieden von der herrschenden Richtung der anderen Bergketten des südlichen Urals.

### XIII. *Ein alter Versuch in neuem Gewande; von F. G. Schaffgotsch.*

Ein von Kemp unter mannigfachen Abänderungen ausgeführter und von Berzelius in seinem 15. Jahresbericht <sup>1)</sup> besprochener Versuch, welcher darin besteht, die gewöhnlichen Verhältnisse der Verbrennungs-Erscheinungen geradezu umzukehren, also z. B. einen Strom gemeiner Luft in einer Umgebung von Steinkohlengas zu verbrennen, scheint mir im Allgemeinen nicht ganz diejenige Anerkennung und Verbreitung gefunden zu haben, welche ihm als einem rechten Grund- und Hauptversuche der Chemie unstreitig gebührt. Ich meine deshalb nichts Ueberflüssiges zu thun, wenn ich im Folgenden ein höchst einfaches Verfahren an gebe, nach welchem die in Rede stehende Beobachtung ohne weiteres an einer gewöhnlichen Gaslampe, ebensowohl ausserhalb als innerhalb der chemischen Laboratorien angestellt werden kann. Fig. 14 auf Taf. III zeigt die nöthige Vorrichtung im senkrechten Durchschnitt und im Maafsstabe von  $\frac{1}{8}$  der natürlichen Gröfse.

Auf den unterhalb abgebrochen gezeichneten Lampenständer *aa* wird durch die Klemmschraube *b* die verschiebbare Hohlkugel *ccc* festgehalten. Die Eintrittsstelle des durch einen Hahn zu regelnden Steinkohlengasstromes liegt ausserhalb des Durchschnitts der Kugel. Das Ansatzrohr *d* mündet in das mit ihm zusammengeschraubte Ansatzrohr *e*

1) Seite 77 der deutschen Uebersetzung. Vergl. auch: Hefs über die Natur der Flamme. Diese Ann. Bd. XLIV, S. 536.

der messingnen Fassung *ffff*. In der Fassung sitzt der porzelanene Argand'sche Brenner *gg*, welcher unten an der im Durchschnitt sichtbaren Stelle das Gas aufnimmt und es oben aus 40 im Kreise stehenden Löchern ausläßt. Der Luftkanal des Brenners wird durch zwei mitten durchbohrte Korke *ii* grofsentheils ausgefüllt und der messingne Schornsteinhalter *kkkk*, welcher auf den Brenner aufgeschoben ist, trägt zunächst die ringförmig zugeschnittene, möglichst gut anliegende Pappscheibe *ll*, auf dieser stehend aber den, wenn nöthig, durch seitlich zwischengeklemmte Korkstücke festgehaltenen gläsernen Schornstein *mm*, gewöhnlich schlechtweg Cylinder genannt. Endlich geht die unterhalb rechtwinklig gebogene Glasröhre *nnn* senkrecht verschiebbar durch die Korke *ii*. Die unterbrochenen Linien *n'n'n'* stellen dieselbe in einer zweiten, höheren Lage dar.

Zur Anstellung des Kemp'schen Versuchs genügt es nun, den Lampencylinder durch einen starken Gasstrom anzufüllen, diesen zu entzünden, die Röhre in die Lage *n'n'n'* zu bringen, so dafs ihr oberes Ende in die Flamme hineinreicht, dann unten schwach in die Röhre zu blasen, und sobald eine blaue Luftflamme innerhalb der gelben Gasflamme entstanden ist, beide unter fortdauerndem Blasen durch Hinabschieben der Röhre bis in die Lage *nnn* von einander zu entfernen, worauf man durch rasches und nur augenblickliches Zudecken des Cylinders die obere, grofse Flamme, die Gasflamme auslöschen kann, um nur die untere kleine, die aus der Glasröhre hervorbrennende Luftflamme übrig zu behalten. Allein, es ist nicht eben leicht, der ausgeathmeten Luft die erforderliche geringe, aber gleichmäfsige Geschwindigkeit zu geben, und auf diese Weise überhaupt unmöglich, den Versuch längere Zeit fortzusetzen, was doch z. B. für Vorlesungen wünschenswerth ist. Ausserdem brennt die ausgeathmete Luft, da sie mindestens um ein Fünftel weniger Sauerstoff enthält, als nicht geathmete, merklich schlechter als diese. Es ist daher bei weitem vorzüglicher, die Luft in die Glasröhre aus einem kugelförmigen, dünnen Kautschukbeutel treten zu lassen, der mit einem Hahn und einem Kautschukschlauche verbunden ist. Am besten füllt man den Beutel aus einer mittelst eines Balges aufgeblähten Schweinsblase durch Zusammendrücken dieser <sup>1)</sup>. Auf solche Art konnte ich bei einer oberen Oeffnung der Glasröhre von  $1\frac{1}{2}$  Millm. eine ganz kleine blaue Luftflamme  $\frac{1}{4}$  Stunden lang unterhalten. Eine gröfsere aus einer 4 Millm. wei-

1) Vergl. diese Ann. Bd. CI, S. 479.

ten Mündung strömende Luftflamme brannte in ihrer oberen Hälfte rothgelb, in der unteren blaugrün.

Es ist vortheilhaft, auf den oberen Rand des Lampencylinders vor dem Anzünden des Gases ein mitten kreisförmig durchbrochenes Blech zu legen, denn hierdurch wird sowohl jener Rand vor der Berührung mit der großen Flamme geschützt, als auch das Auslöschen der letzteren dermaßen erleichtert, daß es durch ein schräge und rasch, gleichsam schneidend, über die Oeffnung des Blechs hinweggeführtes Papierblatt geschehen kann. Ist der Versuch im Gange, so hebt man das Blech ab.

Bei einem gewissen, durch Tasten leicht wiederzufindenden Verhältniß zwischen Gasstrom und Luftstrom und bei Anwendung der 4 Millm. weiten Röhrenmündung ereignete es sich, daß nur die Spitze des Luftstroms in Brand gerieth und so nach dem Hinabschieben der Röhre als freischwebendes, von der Röhrenmündung um 2 Centim. abstehendes Flämmchen dauernd fortbrannte. Das Blech war nicht abgenommen worden und das schwebende Flämmchen liefs, indem es unaufhörlich um ein geringes auf- und abtanzte, ein widerliches Geheul vernehmen, ganz verschieden von den Tönen der sogenannten chemischen Harmonika.

Beachtungswerth scheint mir ferner der eigenthümliche Geruch, welchen das Gas im Cylinder während des Brennens der Luftflamme annimmt. Er hat mit dem weichlichen Geruch des Steinkohlengases nichts gemein, sondern erinnert an den scharfen des Aldehyds oder des Akroleins. Das Gas des Cylinders, durch ein Glasröhrchen eingesogen, erregt Brennen im Schlunde. Uebrigens sind die beiden letzt-erwähnten Erscheinungen, nämlich Schweben und Geruchsentwicklung der Flamme, nichts für die umgekehrte Verbrennung Bezeichnendes, sondern sind unter Umständen auch an gewöhnlichen blauen Gasflämmchen wahrnehmbar.

Anders verhält es sich dagegen mit einer Eigenschaft der Kemp'schen Flamme, welche, obgleich selbstverständlich, doch Jeden in Erstaunen setzen muß, der eine gewöhnliche Flamme vor sich zu haben glaubt; denn jene Flamme *zündet nicht*. Ein mit Weingeist oder Aether getränkter Baumwollenbausch, mittelst eines Drahtes in dieselbe gebracht, scheint von Wasser benetzt zu sein, und wird ein Papierstreif hineingehalten, so brennt die Flamme in dessen Rande, so zu sagen, ihre Silhouette aus, während der Lampencylinder sich mit Erzeugnissen des Schwelens füllt; dabei hat es sein Bewenden.

Zum Schluss und nur als vorläufige Anzeige noch einige Worte über ein paar mit dem Obigen zusammenhängende, vielleicht neue Beobachtungen an freibrennenden Argand'schen Gasflammen. In einer solchen gewahrt man eine blafsblaue, scharf umschriebene, auf dem oberen Rande des Luftkanals aufsitzende Kuppel, offenbar eine wahre Kemp'sche Flamme an der Gränze des Gases und der unten eintretenden Luft. Bei Förderung des Luftzuges durch Aufsetzen des Schornsteines verlängert sich die Kuppel nach oben und verschwindet in der leuchtenden Hauptflamme. Dagegen senkt sie sich bei Hemmung des Zuges durch Anlegen eines Fingers an die untere Oeffnung des Luftkanals und verschwindet in diesem, sobald er ganz abgeschlossen wird. Zugleich schnürt sich die Gasflamme etwas oberhalb der ursprünglichen Kuppelwölbung zusammen und beginnt, wie zu erwarten, düster zu brennen. Etwas Unerwartetes aber ist es, daß nach Entfernung des Fingers die Flamme zwar ihre Einschnürung verliert, aber jetzt, bei völlig geöffnetem Luftkanal, *noch düsterer* brennt, ohne daß sich die blaue Kuppel wieder einstellt. Die letztere und mit ihr das regelrechte, hellleuchtende Aussehen der Flamme kehrt aber sogleich zurück, wenn man die umgebende Luft durch Blasen oder Fächeln in Bewegung oder durch einen plötzlichen Schall in Erschütterung setzt. Auch ein gleichzeitig hörbarer schwacher Knall verräth die Wiederherstellung des Luftzutritts von unten.

Endlich ist noch eine sehr seltsame Lichterscheinung an der Argand'schen Gasflamme hervorzuheben, welche stets an das Vorhandensein der blauen Kuppel gebunden ist und über derselben schwebt, ohne je mit ihr zusammenzufließen. Diese unterhalb weißliche, oberhalb bräunliche Erscheinung hat eine drehrunde Gestalt mit scharfen Umrissen und einer nach unten gewölbten Grundfläche; sie besteht gleichsam aus vielen übereinanderliegenden Schichten oder Schalen und ist der Sitz eines ganz eigenthümlichen Funkensprühens, welches in ihrem niemals streng symmetrischen Innern wagerechte und senkrechte Kreislinien und Schneckenlinien beschreibt. Um diese Beobachtung anzustellen, muß man die von unten und innen eintretende Luftmenge im Verhältniß zur Gasmenge bis zu einem bestimmten Grade beschränken, was gar keine Schwierigkeit hat.

Berlin, 8. März 1858.